

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Bc. Tomáš Faulkner

PŘÍPRAVA A POLYMERIZACE MONOMERŮ ODVOZENÝCH OD ETHYNYLPYRIDINU

Preparation and polymerization ethynylpyridine based
monomers

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Jiří Zedník, Ph.D.

Praha 2011

Abstrakt

Metodou Sonogashira cross-couplingu za katalýzy $\text{PdCl}_2[(\text{PPh}_3)_2]/\text{CuI}$ byla připravena skupina disubstituovaných monomerů odvozených od ethynylpyridinu (3-PyC \equiv CPh-4-*t*-Bu, 2-PyC \equiv CR, R = 4-*t*-BuPh, 2-Py, n-Bu) a skupina disubstituovaných monomerů odvozených od 4-*tert*-butylfenylethynylu (4-*t*-BuPhC \equiv CPh-*p*-OR, R = SiPh₂-*t*-Bu, Si-*i*-Pr₃) které byly dále charakterizovány spektrálními metodami (IR, UV/vis, NMR). Monomery odvozené od ethynylpyridinu byly polymerizovány metodou kvarternizace (za využití ethylbromidu jako kvarternizačního činidla) a Grubbs-Hoveydovým katalyzátorem druhé generace. Kvarternizační polymerizací byly získány oligomery složené z 2 – 13 monomerních jednotek (Mw: 1600 – 6000) při výtěžku až 70 %. Polymerizací Grubbs-Hoveydovým katalyzátorem byly získány také pouze oligomery (Mw: 400 – 1500), výtěžek však nepřekročil 34 %. Skupina monomerů odvozených od 4-*tert*-butylfenylethynylu byla polymerizována katalytickým systémem TaCl₅/Bu₄Sn/Toluen. Při těchto reakcích vznikly polymery (Mw: 64 000 – 200 000, IP = 2,3 -3,9) při výtěžku až 75 %. Produkty vzniklé při polymerizacích byly charakterizovány GPC, IR, UV/vis a NMR spektry.

Klíčová slova

Konjugované polymery, Sonogashira coupling, Grubbsův katalyzátor, kvarternizační polymerizace, metathesní polymerizace.

Abstract

A group of monomers based on disubstituted ethynylpyridine (3-PyC≡CPh-4-*t*-Bu, 2-PyC≡CR, R = 4-*t*-BuPh, 2-Py, n-Bu) and 4-*tert*-butyphenylethynyl (4-*t*-BuPhC≡CPh-*p*-OR, R = SiPh₂-*t*-Bu, Si-*i*-Pr₃) were prepared by Sonogashira cross-coupling reaction (PdCl₂[(PPh₃)₂/CuI). All of these monomers were characterized by IR, UV/vis and NMR spectroscopy. Ethynylpyridine based monomers were polymerised by quarternization (ethylbromid was used as a quarternization agent) and by Grubbs-Hoveyda 2nd generation catalyst. As a product of the quarternization were obtained oligomers compounded by 2 - 13 monomers units (Mw: 1600 – 6000, Y ≤ 70%). Only low molecular weight oligomers were also obtained by Grubbs-Hoveyda 2nd generation polymerization (Mw: 400 – 1500, Y ≤ 34 %). Monomers based on 4-*tert*-butyphenylethynyl were polymerized by TaCl₅/Bu₄Sn/Toluen catalytic system. In that case were obtained polymers (Mw: 64 000 – 200 000, IP = 2,3 -3,9, Y ≤ 75 %). Products of polymeryzations were characterized by GPC, IR, UV/vis and NMR spectroscopy.

Keywords

Conjugated polymers, Sonogashira coupling, Grubbs catalyst, quarternization, metathesis polymerization.

Tato diplomová práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne

.....

podpis

Poděkování

Děkuji svému školiteli RNDr. Jiřímu Zedníkovi, Ph. D. za odborné vedení a cenné rady, dále také členům KFMCH PřF UK za vytvoření příjemného pracovního prostředí a ochotu pomoci. V neposlední řadě bych také rád poděkoval všem ostatním, kteří mi byli během studia oporou.

Obsah

Seznam použitých zkratk	8
1 Úvod	10
2 Teoretická část	12
2.1 Syntéza monomerů	12
2.1.1 Přechodné kovy jako katalyzátory v cross-couplingových reakcích	12
2.1.2 Syntéza terminálního acetylenů	17
2.1.3 Stereospecifická syntéza	18
2.1.4 Sonogashirova reakce	19
2.1.5 Využití komplexů palladia v Sonogashirově reakci	22
2.2 Polymerizace	24
2.2.1 Polymerizace acetylenů	24
2.2.2 Metathese	24
2.2.3 Metathesní polymerizace	26
2.2.4 Přechodné kovy v metathesních polymerizacích	28
2.2.4.1 Tantal a niob	28
2.2.4.2 Ruthenium	30
2.3 Kvarternizace	32
2.3.1 Kvarternizační polymerizace	33
3 Cíle práce	36
4 Experimentální část	37
4.1 Použité chemikálie	37
4.2 Monomery	39
4.2.1 Příprava a zpracování reakčních směsí	39
4.2.1.1 Příprava prekurzoru	39
4.2.1.2 Zpracování reakční směsi prekurzoru	39
4.2.1.3 Příprava monomeru –obecný postup	40
4.2.1.4 Zpracování reakční směsi monomeru – obecný postup	40
4.2.2 Syntéza monomerů	41

4.3	Polymery	45
4.3.1	Příprava polymerizačních reakcí.....	45
4.3.1.1	Příprava kvarternizační polymerizace - obecný postup	45
4.3.1.2	Příprava polymerizace Grubbs-Hoveydovým katalyzátorem druhé generace - obecný postup	46
4.3.1.3	Příprava polymerizace pomocí katalytického systému TaCl ₅ /Bu ₄ Sn – obecný postup	46
4.3.2	Polymerizace monomerů	48
4.3.2.1	Kvarternizační polymerizace	48
4.3.2.2	Polymerizace Grubbs-Hoveydovým katalyzátorem druhé generace 50	
4.3.2.3	Polymerizace katalytickým systémem TaCl ₅ /Bu ₄ Sn	54
4.4	Použité instrumentální metody	58
5	Výsledky a diskuse	59
5.1	Monomery	59
5.1.1	Souhrn syntézy monomerů	67
5.2	Kvarternizace	69
5.2.1	Souhrn kvarternizačních polymerizací	91
5.3	Polymerizace Grubbs-Hoveydovým katalyzátorem druhé generace	93
5.3.1	Souhrn polymerizací Grubbs-hoveydovým katalyzátorem druhé generace	102
5.4	Polymerizace katalytickým systémem TaCl ₅ /Bu ₄ Sn	104
5.4.1	Souhrn polymerizace katalytickým systémem TaCl ₅ /Bu ₄ Sn.....	109
6	Závěr.....	111
	Seznam citací.....	112

Seznam použitých zkratk

4-*T*-BA – 4-*t*-butylfenylacetylen

9-BBN – 9-borabicyklo(3,3,1)nonan

Bn – Benzyl

Bu – Butyl

Bu₄Sn – Tetrabutylcín

T-B(4-IF)Si – *t*-butyl(4-jodfenyl)difenylsilan

CDCl₃ – Deuterovaný chloroform

dba – Dibenzylidenaceton

DMF – N,N-dimethylformamid

DMSO – Dimethylsulfoxid

DMSO-d₆ – Deuterovaný dimethylsulfoxid

Dppp – Bis(difenylfosfin)propan

Dppb – Bis(difenylfosfin)butan

Et – Ethyl

Et₂O – Diethylether

GPC – Gel permeation chromatography

IP – Index polydisperzity

IR – Infračervená oblast (Infrared)

i-Pr – iso-propyl

L – Ligand

LED – Light-emitting diode

Me – Methyl

M_n – Číselný střed relativních molekulových hmotností

M_p – Relativní molekulová hmotnost odpovídající maximu SEC píku

M_w – Hmotnostní střed relativních molekulových hmotností

NMR – Nukleární magnetická rezonance

OTf – Triflouromethylsulfonil

Ph – Fenyl

PPh₃ – Trifenyfosfin

PS- Polystyren

pLED – Polymer light-emitting diode

Py – Pyridin

RCM – Ring-closing metathesi
ROM – Ring-opening metathesi
SEC – Size exclusion chromatography
sp C – Uhlík trojné vazby
THF –Tetrahydrofuran
TLC – Tenkovrstevná chromatografie
TMS – Trimethylsilyl
TMSA – Trimethylsilylacetylen
UV/vis – Ultrafialová - viditelná oblast (Ultraviolet-visible)

1 Úvod

Konjugované polymery patří mezi moderní materiály, které vykazují ve srovnání s běžnými syntetickými polymerními látkami řadu nových vlastností. Syntetické polymerní materiály nás provázejí téměř sto let a za tuto dobu našly široké uplatnění v mnoha oborech. Jejich rozmanitých vlastností je denně využíváno a jen stěží bychom se bez těchto látek dokázali obejít nebo je nahradit.

Na konci sedmdesátých let byla otevřena zcela nová kapitola jejich využití. U látek, na které bylo doposud nahlíženo jako na izolanty, byla objevena schopnost vést elektrický proud. Za tento zlomový objev dostal v roce 2000 profesor Shirakawa Nobelovu cenu. Ve své studii se zabýval polyacetylenem, který po dopaci halogenidy získal vodivostní vlastnosti. Právě polyacetylen je pokládán za základní kámen všech konjugovaných polymerních vodičů. Jedná se o nejjednodušší formu π -konjugovaného systému, tedy uhlíkového řetězce v němž dochází k alternaci dvojných a jednoduchých vazby.

Konjugované polymerní materiály vykazují například elektrickou odezvu na optický signál (tzv. fotovodivost), nebo naopak zářivou odezvu na elektrický signál (tzv. elektroluminiscenci). Již byla vyrobena řada zařízení, která využívají těchto vlastností. Například displeje zhotovené z pLED disponují mechanickou flexibilitou, vysokým kontrastem a zároveň nízkou spotřebou elektrické energie. Ve většině případech však stále probíhá stádium vývoje, výzkumu a optimalizace použitých polymerních materiálů. Právě široké možnosti molekulárních kombinací substituentů polymerních řetězců umožňují připravit materiály s požadovanými vlastnostmi. Predikovat vlastnosti těchto látek je velmi obtížné, a proto je zapotřebí jejich experimentální ověření. Než se podaří získat polymerní materiál kýžených vlastností, je však nezbytné vynaložit mnoho úsilí a trpělivosti.

Modifikace vlastností se provádí zavedením substituentů do struktury těchto konjugovaných polymerů. První možností je monosubstituce hlavního řetězce. Výhodou je snadná příprava, dobrá rozpustnost a stereoregularita (hlava-pata, cis-trans) získaných polymerů. Jejich hlavní nevýhodou je nízká oxidativní a tepelná stabilita, která komplikuje praktické využití těchto látek. V případě disubstituovaných polymerních látek je oxidativní a tepelná stabilita daleko vyšší. Úměrně s ní roste i jejich praktická aplikovatelnost. Výrazně problematičtější je ve srovnání s monosubstituovanými polymery, jejich příprava. Disubstituované monomery polymerizují neochotně a za nízkých výtěžků. Také jejich stereoregularita je mnohem obtížněji ovlivnitelná. Vyšší stabilita a variabilita vlastností je

navzdory zmíněným problémům při přípravě stále udržuje na popředí zájmu v oblasti makromolekulárního vývoje.

Předkládaná práce se věnuje kompletnímu postupu syntézy polymerních látek. První část práce se týká přípravy monomerů za využití palladiem katalyzovaného Snogashira couplingu. Vhodnost tohoto reakčního systému pro přípravu požadované skupiny monomerů byla ověřena v rámci autorovy bakalářské práce. Poté jsou připravené monomery použity v kvarternizačních polymerizacích, v polymerizacích Grubbs-Hoveydovým katalyzátorem druhé generace a v polymerizacích katalytickým systémem $\text{TaCl}_5/\text{Bu}_4\text{Sn}$.

Práce byla realizována ve skupině speciálních polymerů na KFMCH PřF UK. Přestože má tato skupina se syntézou polymerních látek velké zkušenosti a připravila již řadu vlastních katalytických systémů, jsou zejména první dva zmíněné polymerizační systémy, poměrně novou a zatím nepřiliš prostudovanou oblastí v přípravě polymerů.

2 Teoretická část

2.1 Syntéza monomerů

V posledních dvou desetiletích byl zaznamenán velký vývoj ve využívání přechodných kovů v oblasti organických syntéz. Uplatňují se například jako katalyzátory při syntézách substituovaných acetylenů. Ty jsou jako prekurzory a meziprodukty dále využívány při polymerizačních reakcích. Jako meziprodukty najdou uplatnění například při syntézách různých farmakologických látek, organických vláken nebo molekul využívaných v molekulární architektuře a nanotechnologiích. Tyto syntézy probíhají často prostřednictvím cross-couplingových reakcí na *sp* uhlíkovém atomu.

2.1.1 Přechodné kovy jako katalyzátory v cross-couplingových reakcích

Cross-couplingové reakce jsou nejčastěji katalyzovány přechodnými kovy. V minulosti byla prozkoumána řada komplexů, avšak jako nejlepší se jeví komplexy niklu a palladia. Právě za palladiem katalyzované cross-couplingové reakce v organických syntézách dostali profesori Heck, Negishi a Suzuki v roce 2010 Nobelovu cenu [1].

Komplexy niklu jsou využívány jen v malém množství couplingových reakcích. Ve formě $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ jsou například přidávány jako katalyzátory do některých Negishiho couplingů [2]. Daleko významnější skupinou jsou komplexy palladia, a to ve formě $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ nebo $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, které se využívají ve většině cross-couplingových reakcí.

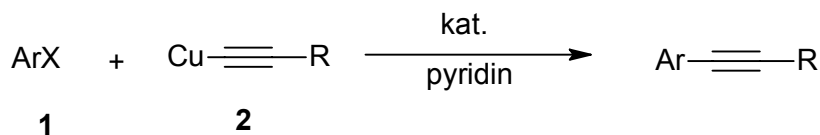
Castrova reakce - využití alkynylmědi

Organoměďné reagenty se používají téměř v každém odvětví organických syntéz a proto není výjimkou, že nacházejí uplatnění i při přípravě disubstituovaných acetylenů. Běžně se získávají jako produkty z reakcí organolithných nebo Grignardových reagentů s odpovídající měďnou solí. Použití těchto látek je však vzhledem k nízké kompatibilitě s některými funkčními skupinami omezeno.

Bylo popsáno jen několik měďných směsí, které ochotně reagují v cross-couplingových reakcích. Přípravu jedné z nich publikoval Rieke [3]. V jeho práci se $\text{CuI-P}(\text{Et})_3$ jeví jako

vysoce reaktivní sloučenina ochotně podstupující oxidativní adici na aryl, vinyl, alkyl a alkylhalogenidy za poměrně mírných podmínek. Mimo to mohou reakce s $\text{CuI-P(} \text{Et)}_3$ probíhat za přítomnosti různých funkčních skupin jako nitro, nitrilová, ester nebo keton.

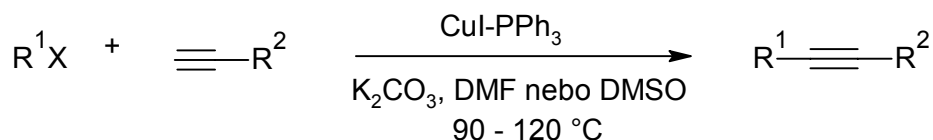
Reakce arylhalogenidu **1** s alkynylmědí **2** v roztoku pyridinu je známa jako **Stephens-Castrova reakce** (Schéma 2.1) [4].



Ar = Aryl, X = halogenid

Schéma 2.1 Stephens-Castrova reakce.

Stephens-Castrova reakce je také využívána v syntéze dalších nesymetricky disubstituovaných acetylenů. Princip reakce je stejný, není však potřeba před syntézou izolovat alkynylměď. Měďný ion se na alkyn naváže v prvním kroku syntézy z katalyzátoru CuI . Tato reakce probíhá při teplotě 80-120 °C za přítomnosti CuI-PPh_3 jako katalyzátoru. Nutná je i přítomnost báze (K_2CO_3 , DMF nebo DMSO) v reakční směsi. (Schéma 2. 2). Za účelem dosažení katalytického průběhu reakce se do směsi přidává PPh_3 [5]. Tato reakce je v literatuře často označována jako Sonogashirův typ reakce, avšak profesor Kenkichi Sonogashira [6] ji definuje jako Stephens-Castrovu.



R^1 = aryl, vinyl; R^2 = Ph, n-pentyl; X = Br, I

Schéma 2.2 Castrův typ reakce bez nutnosti izolovat alkynylměď.

Alkynylměď **3** najde využití i při couplingu s 1-halogenalkynem **4**, který vede ke vzniku asymetrického diacetylenu **5** (Schéma 2. 3).

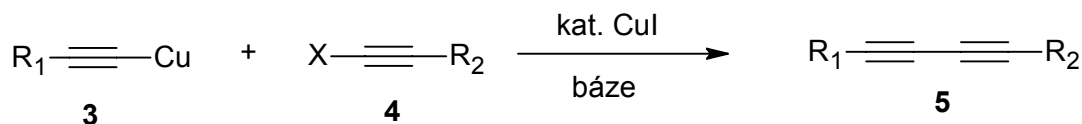
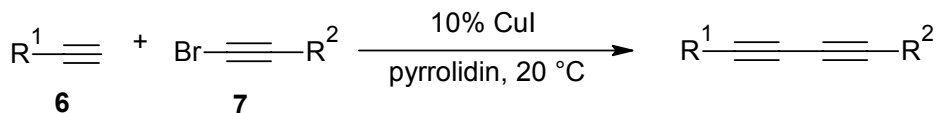


Schéma 2.3 Cross-coupling alkynylmědi s 1-halogenalkynem za vzniku diacetylenu.

Jako další příklad reakce Castrova typu se uvádí cross-coupling terminálního acetylenu **6** s 1-bromalkynem **7** za přítomnosti alifatických aminů. Tato reakce poskytující asymetricky substituovaný diacetylen (Schéma 2.4) byla objevena **Cadiotem** a **Chodkiewiczem** [7]. Tento cross-coupling může být použit pro různé reagenty (**R¹**, **R²**).



R¹ = C₅H₁₁, C₆H₅, C₅H₁₁CH(OH)

R² = CH₂OH, (CH₂)₂OH, (CH₂)₄OH, (CH₂)₃Cl, (CH₂)₂COOMe, C₅H₁₁, C₆H₅, CH₂NMe

Schéma 2.4 Cadiot-Chodkiewiczova reakce.

Pokud je do směsi přidán katalyzátor, například komplex palladia, je dosaženo vyšších výtěžků [8]. Vliv na efektivitu couplingu má také použitý amin. Například při použití méně kyselých alkylacetylenů se používá pyrrolidin, který v reakční směsi zároveň plní i funkci rozpouštědla.

Glaserova reakce - syntéza symetrického diynu

Dále je možné uvést formálně příbuznou reakci označovanou jako – Glaserův coupling. Jedná se o syntézu dvou stejných terminálních acetylenů v prostředí kyslíku, při níž vzniká symetrický diyn **8**. Tento oxidativní homo-coupling, též nazývaný jako Glaserova reakce (Schéma 2.5), probíhá za přítomnosti báze a halogenidu měďného, který ve směsi plní funkci ko-katalyzátoru. Reakce je katalyzována vhodným komplexem přechodného kovu, nejčastěji palladiovým [9].

Glaserova reakce nepatří do výše popsaných cross-couplingových reakcí, ale do skupiny homo-couplingových reakcí. S produktem této reakce se však setkáváme v případě přítomnosti kyslíku v reakční směsi při Sonogashirově reakci.

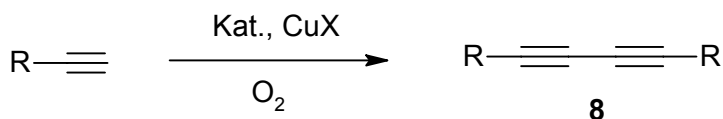


Schéma 2.5 Glaserova reakce – homo-coupling dvou terminálních acetylenů za vzniku symetrického diynu v prostředí kyslíku.

Negishiho coupling – využití alkynylzinečnanů

Další běžný typ cross-couplingových reakcí využívá alkynylzinečnaté chloridy jako prekurzory organických syntéz. Důvodem je jejich dobrá dostupnost z reakce bezvodného chloridu zinečnatého s alkynyllithiem nebo alkynylmagnesiem. Tyto reakce se využívají při syntézách disubstituovaných acetylenů. Při reakci alkynylzinečnatých chloridů **10** s alkenyljodidy nebo alkenylbromidy **9** za použití palladiového katalyzátoru vznikají vysoce stereospecifické enyny **11** (Schéma 2.6). Cross-couplingy, které využívají těchto zinečnatých reagentů jsou označovány jako Negishiho coupling [10]. Výtěžek této reakce, která poskytuje odpovídající koncový nebo vnitřní enyn, bývá za níže uvedených reakčních podmínek vysoký. Pokud je využito arylbromidů nebo aryljodidů je možné stejným postupem nasyntetizovat arylalkyny. Vzhledem k tomu, že vznikající enyn je látka obsahující konjugovanou dvojnou a trojnou vazbu, vznikají při těchto reakcích konkrétní disubstituované acetyleny.

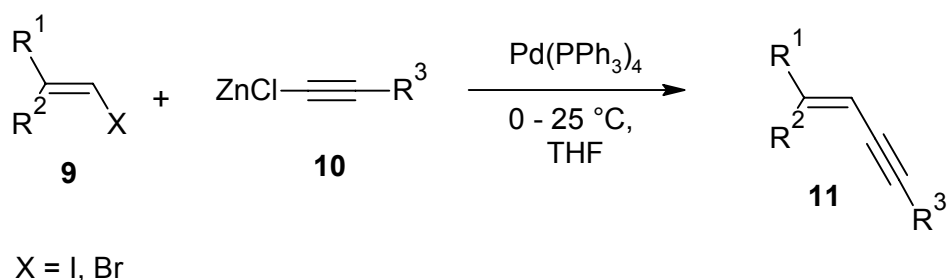


Schéma 2.6 Negishiho coupling - syntéza stereospecifických enynů.

Stille coupling – využití alkynylstannanů

Zajímavou možností syntézy disubstituovaných acetylenů představuje využití alkynylstannanů. Transmetalace uhlovodíkového zbytku z cínu na palladiový katalyzátor je široce využívaná reakce nejen v organických syntézách. Cross-couplingy využívající tohoto kroku jsou známy pod označením Stille coupling (Kosugi-Stille coupling). Jako příklad je možné uvést syntézu alkynylstannanů **13** s nenasycenými organickými halogenidy **12**, při které vznikají disubstituované acetyleny (Schéma 2.7) [11].

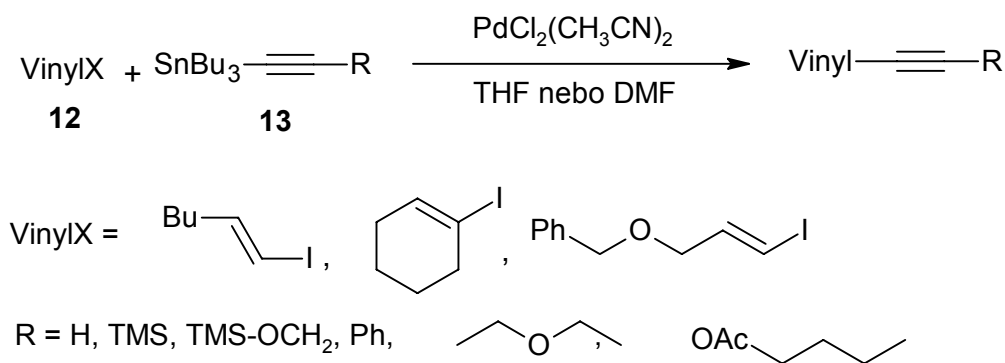


Schéma 2.7 Stille coupling.

Reakce s organostannany jsou však velmi pomalé, proto se k jejich urychlení do reakční směsi přidává katalyzátor. Nejvíce se jako katalyzátory osvědčily palladiové komplexy. Z nich se při této syntéze nejčastěji používá $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$. Dále je možné využít $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, při velkém nadbytku PPh_3 ve směsi, ale může dojít ke zpomalení reakce. Dále jako katalyzátory nacházejí uplatnění $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{BnPdCl}(\text{PPh}_3)_2$ nebo $\text{PdCl}_2(\text{dppb})$ [11].

Reaktivita směsi však nezáleží pouze na použitém katalyzátoru. Rychlost a výtěžek reakce ovlivňuje řada dalších vlivů. Jedním z nich je použitý organohalogenid, jejichž reaktivita je různá v závislosti na halogenidu. Nejvíce reaktivní jsou organojodidy méně pak bromidy a chloridy.

Aplikace těchto postupů se používá čím dále častěji při syntézách přírodních produktů. Syntézy probíhají za relativně mírných reakčních podmínek a přitom mají vysokou selektivitu. Palladiem katalyzovaný coupling s alkynylstannany je například používán při syntéze klíčového meziprojektu metabolismu vitamínu D.

Kumadův coupling – využití alkynylmagnesiumhalogenidů

Při reakcích s alkynylmagnesiumhalogenidy se jako katalyzátor používá nikl v podobě $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ nebo palladium v podobě $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Reakce probíhající za těchto podmínek se označuje Kumadův coupling [11]. Jako příklad reakce katalyzované Ni komplexem lze uvést cross-coupling dichlorethanu s alkynyly Grignardových činidel.

V případě reakce katalyzované Pd komplexem můžeme zmínit známý cross-coupling vinyljodidu **14** s alkynylmagnesiumbromidem **15** za vzniku enynu se stálou konfigurací vinylové jednotky **16** (Schéma 2.8).

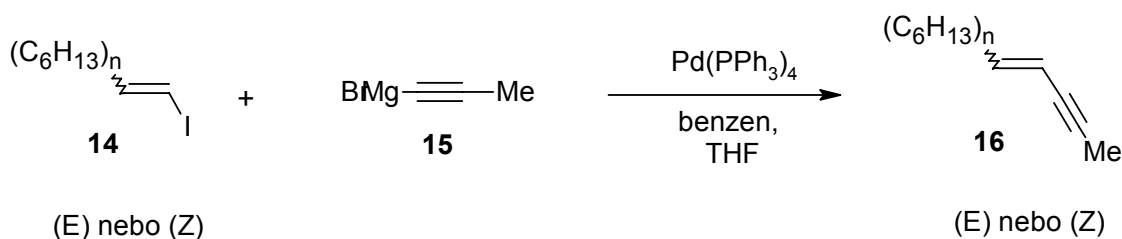
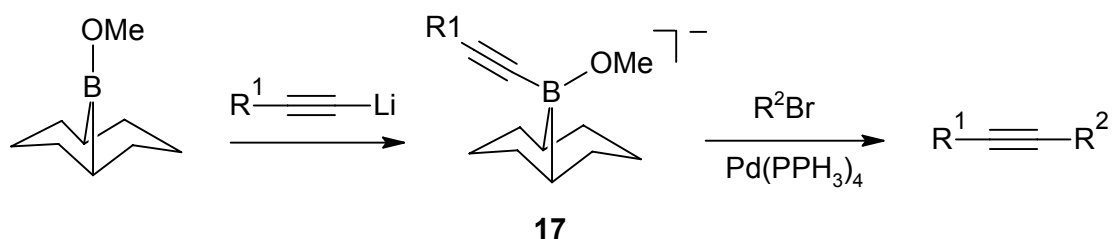


Schéma 2.8 Příklad reakce alkynylhořečnatého reagentu katalyzované palladiem (Kumadův coupling).

Suzukiho reakce – využití sloučenin kyseliny borité

Vhodnou volbou pro syntézu disubstituovaných acetylenů mohou také být palladiem katalyzované couplinky alkynylborátů **17** s aylem, alkenylem nebo alkynylem známé jako Suzukiho coupling (Schéma 2.9) [13]. Tyto reakce probíhají za přítomnosti uhličitanu sodného nebo hydroxidu sodného jako báze. Báze může být přidána jako vodný roztok nebo jako roztok DMF.



$\text{R}^1 = \text{}^n\text{Bu, TMS, Ph}$

$\text{R}^2 = \text{Ph, p-MeOC}_6\text{H}_5, \text{CH}_2=\text{CC}_6\text{H}_5, \text{cis nebo trans-CH=CHBu}$

Schéma 2.9 Suzukiho coupling.

2.1.2 Syntéza terminálního acetylenu

Produktem většiny výše zmíněných cross-couplingů je disubstituovaný acetylen. Důležitá je však i syntéza terminálního acetylenu, který je také prekurzorem pro mnoho organických syntéz a polymerizačních reakcí.

Reakce acetylenů s organickými halogenidy však ve většině případů vede ke vzniku vnitřních, tedy disubstituovaných acetylenů, což je důsledek větší reaktivity monosubstituovaného acetylenů. Za účelem zabránění této nechtěné reakci, se na acetylen navazuje trimethylsilylová (TMS) ochranná skupina, díky které nemůže docházet k další reakci. V tomto případě se jako výchozí látka pro syntézu terminálního acetylenů hojně využívá trimethylsilylacetylen (TMSA) **18**. Reakce probíhá za přítomnosti palladiového katalyzátoru, CuI jako ko-katalyzátoru a KOH (rozpuštěného ve vodě) nebo K₂CO₃ (rozpuštěného v methanolu) jako báze (Schéma 2.10) [13].

Takto připravené monosubstituované acetyleny se následně polymerizují a využívají v nanoarchitektuře. Například syntéza perethynylovaného ethenu, který je prekurzorem při výrobě materiálů s vysokým obsahem uhlíku.

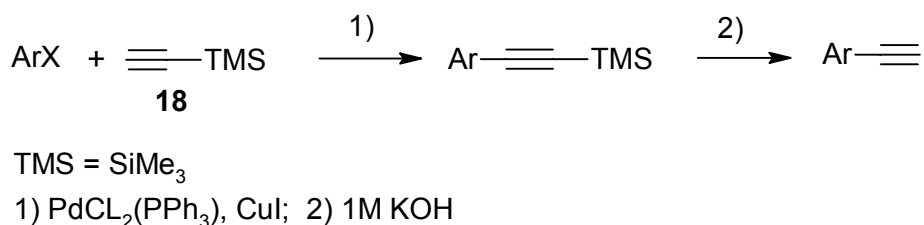


Schéma 2.10 Syntéza terminálního acetylenů

2.1.3 Stereospecifická syntéza

Některé reakce vykazují vysokou stereospecifitu, například cross-coupling (Z)-methyl 3-bromoakrylátu s 1-hexynem za přítomnosti palladiového katalyzátoru produkuje pouze (Z)-enyn. Reakce terminálního acetylenů s izomerem 1,2-dichlorethenu poskytuje enyn s charakteristickou stereospecifitou. Pro přípravu pouze jednoho izomeru, (Z)- nebo (E)-enediynu, se jako výchozí látka využívá právě požadovaný izomer 1,2-dichlorethenu což zajistí produkci jen požadovaného izomeru. Reakce se provádí ve dvou krocích, přičemž první se provádí v BuNH₂ s Pd(PPh₃)₄ jako katalyzátorem a CuI jako ko-katalyzátorem, druhý v piperidinu a s PdCl₂(PhCN)₂ jako katalyzátorem (Schéma 2. 11) [15].

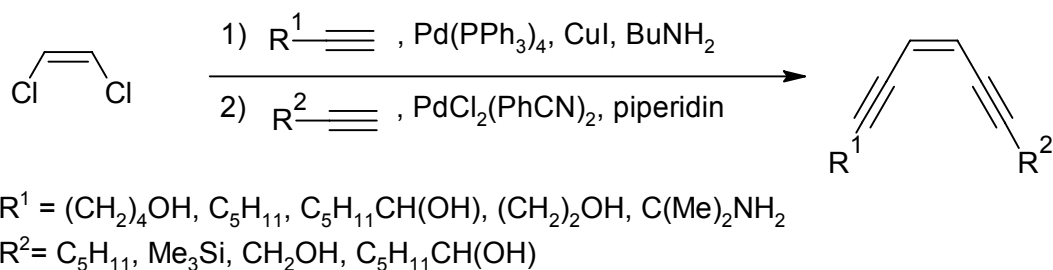


Schéma 2.11 Stereospecifická syntéza Z-izomeru.

2.1.4 Sonogashirova reakce

Hojně využívanou cross-couplingovou reakcí za přítomnosti palladiových komplexů jako katalyzátorů je Sonogashirova reakce. Mechanismus této reakce není zatím přesně znám, ačkoli určitá nepřímá fyzikální měření naznačují jak by mohla reakce probíhat. Vyizolovat a charakterizovat vysoce reaktivní organometalické intermediáty z homogenní reakční směsi a potvrdit jejich reakční mechanismus je totiž velmi obtížné. Další komplikace plyne z faktu, že některé komerčně dostupné palladnaté soli, jako je chlorid a octan palladnatý jsou kontaminovány příměsí sloučenin mědi, což vnáší pochybnosti ohledně správného pochopení mechanismu Sonogashirovy reakce bez přidání mědi.

Podle obecně přijímané teorie probíhá mědi ko-katalyzovaná Sonogashirova reakce ve dvou nezávislých katalytických cyklech (Schéma 2. 12). Přítomný terciární amin slouží v reakčním systému jako báze. Jsou-li použity jiné aminy nebo anorganické báze je mechanismus obdobný. Podle této teorie je začátkem reakce v palladiovém cyklu rychlá oxidativní adice $\text{R}^1\text{-X}$ ($\text{R}^1 = \text{aryl, heterocyklický aryl, vinyl}$; $\text{X} = \text{I, Br, Cl, OTf}$) na aktivní palladiový katalyzátor vzniklý z původního palladnatého komplexu. Tento komplex bývá běžně 14-ti elektronový Pd^0L_2 (kde L je fosfin, rozpouštědlo, báze nebo přímo alkyn), který vzniká v reakční směsi redukcí rozličných Pd^{II} komplexů. Je dobře známo, že některé látky jako fosfíny, aminy a ethery, které za podmínek Sonogashirovy reakce slouží jako ligandy nebo rozpouštědla, jsou schopny tuto redukci provést [16]. Rychlost oxidativní adice je velmi závislá na charakteru a struktuře substrátu $\text{R}^1\text{-X}$.

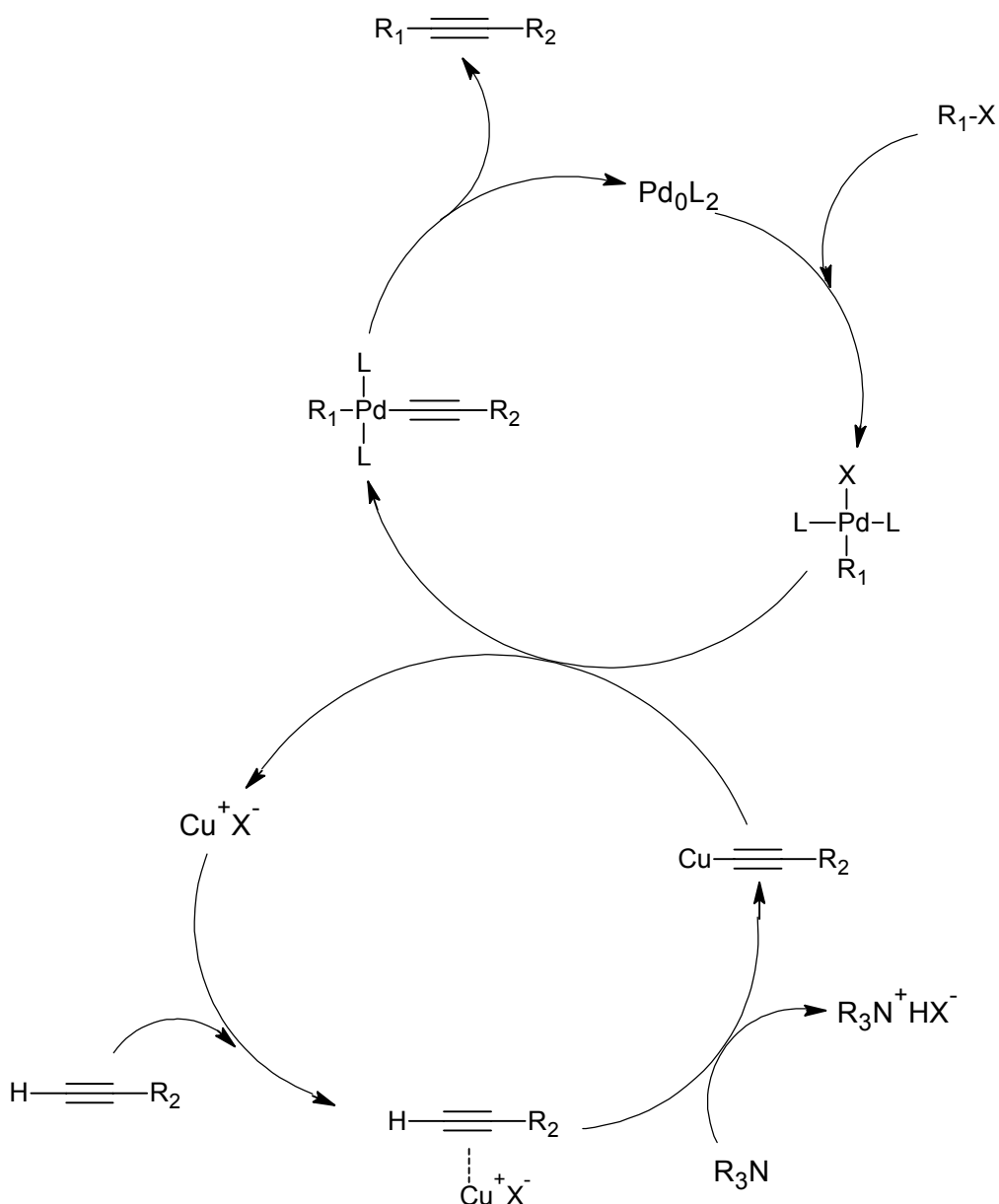


Schéma 2.12 Princip Sonogashirovy reakce.

Další krok, který je navázán na ko-katalytický cyklus mědi, vede k transmetalaci z acetylidu měďného na $\text{R}^1\text{Pd}(-\text{C}\equiv\text{CR}^2)\text{L}_2$. Poté následuje reductivní eliminace a regenerace katalyzátoru. Úloha mědi v katalytickém cyklu není dosud zcela známá. Podle obecně přijímané teorie vzniká v reakční směsi v přítomnosti báze acetylid měďný. Nutno ovšem podotknout, že většina běžně užívaných bází není dostatečně bazická na to, aby odtrhla proton z terminálního acetyleny a umožnila tak vznik měďného acetylidu [17]. Podle posledních NMR studií, ve kterých byla studována tvorba stříbrných acetylidů vzniká spíše π -alkyn – Ag komplex [18].

Tento důkaz je však pouze nepřímý. Ve většině prací se tvorba acetylidu měďného předpokládá i přesto, že nikdy nebyla spolehlivě prokázána [17]. Je rovněž pravděpodobné, že

se tento acetylid účastní reakce s výchozím Pd^{II} komplexem za tvorby $\text{Pd}(-\text{C}\equiv\text{CR}^2)\text{L}_2$, který po reduktivní eliminaci poskytuje Pd^0L_2 aktivní komplex, za současné tvorby vedlejšího produktu diacetylenické povahy.

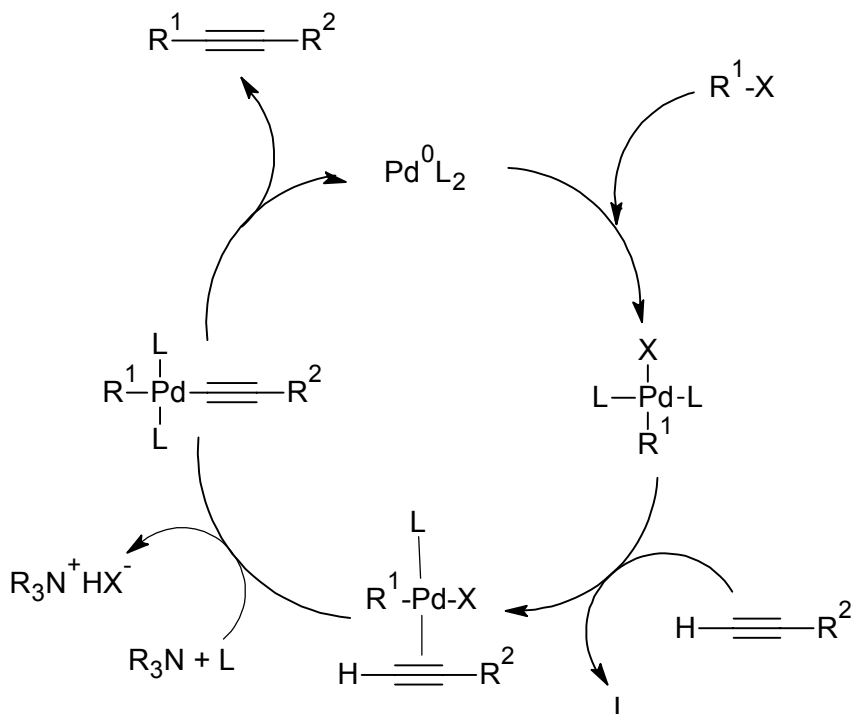


Schéma 2.13 Palladiový cyklus Sonogashirovy reakce bez přídavku mědi.

Úplně jasný není ani mechanismus Sonogashirovy reakce bez přidání mědi. Prvním krokem, stejně jako v předešlém případě, je zřejmě oxidativní adice $\text{R}^1\text{-X}$ na Pd^0 komplex (Schéma 2. 13). Druhý krok reakce je předmětem diskuse. Jak již bylo uvedeno výše, bazicita používaných reagentů není dost silná na to, aby odtrhla terminální alkynický vodík. Navržený mechanismus tedy předpokládá náhradu jednoho ligandu v aktivním palladiovém komplexu za vzniku sloučeniny $(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CH})\text{-PdXL}_2$ [19]. Koordinovaný alkyne může být snadněji deprotonován přítomným bazickým činidlem (amin) za vzniku nového komplexu $\text{R}^1\text{Pd}(-\text{C}\equiv\text{CR}^2)\text{L}_2$, který reduktivní eliminací poskytuje kýžený produkt.

Terminální alkyny přítomné v reakční směsi mají zásadní vliv na průběh celé reakce. Díky trojně vazbě totiž snadno dochází ke koordinaci uhlovodíku na molekulu aktivního komplexu ještě před oxidativní adicí, což má za následek zpomalení reakce. Vzniklý komplex vykazuje vysokou stabilitu a malou reaktivitu. Sonogashirova reakce bez přidání mědi je značně komplikovaná. Při těchto reakcích je nutná přítomnost sekundárního aminu (jako piperidin, diisopropylamin nebo morfolin) použitého ve velkém nadbytku. Předpokládá se, že

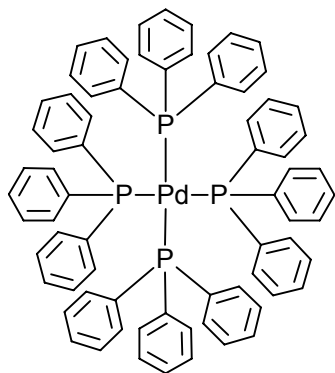
tento amin přímo reaguje s aktivním komplexem, kde nahrazuje jeden fosfinový ligand. Vznik takového komplexu a rovnováha mezi jednotlivými ligandy (fosfin, alkyn a amin) má zásadní vliv na průběh Sonogashirovy reakce [20].

2.1.5 Využití komplexů palladia v Sonogashirově reakci

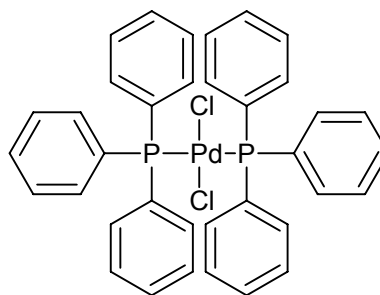
Sonogashirova reakce je běžně prováděna za využití s kombinovaného katalytického systému, obsahujícího palladium fosfinový komplex s katalytickým přídavkem mědi(I) a aminu, který často zastupuje i funkci rozpouštědla. Velké množství těchto katalytických systémů je odvozeny od PPh_3 . Mezi nejvíce využívané systémy tohoto typu patří komplex $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (Obr. 2. 1) a více stabilní komplex $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (Obr. 2. 2) [6]. V literatuře se však můžeme setkat i s katalytickými systémy odvozenými od bidentátních fosfinových ligandů, jakým je například $\text{Pd}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ [21]. Pro toto reakční uspořádání je charakteristický relativně vysoký loading palladiového katalyzátoru (5 %), vysoký obsah mědi(I) a teploty až 60 °C. Záměna PPh_3 za elektronově bohatší fosfinový ligand usnadňuje oxidativní adici arylhalogenidu. Jak známo reaktivita alkylhalogenidů klesá v řadě jodid > bromid > chlorid. Tento fakt se ukazuje jako velmi důležitý při problémech s reaktivitou některých méně substituenty deaktivovaných bromoderivatů a málo reaktivních chloroderivatů.

Průběh reakce také ovlivňují sterické vlivy použitého fosfinu. Objemné ligandy umožňují snadnější disociaci komplexu Pd^0L_2 , která je nezbytná před vlastní oxidativní adicí [22]. Takovým objemným fosfinem je například $\text{P}(t\text{-Bu})_3$. Katalyzátor je v tomto případě generován in situ kombinací slabě koordinovaných sloučenin palladia $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ nebo $\text{Pd}(\text{dba})_3$ se zmíněným ligandem. Jako velmi efektivní katalytický systém pro celou řadu aromatických bromidů se ukazuje kombinace $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2/\text{CuI}/\text{P}(t\text{-Bu})_3$. Reakční podmínky této reakce jsou velmi mírné (pokojová teplota) a ekvimolární množství aminu [23]. $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ je pyroforický a na vzduchu se rozkládá, může být ale nahrazen na vzduchu stabilní fosfoniovou solí $[(t\text{-Bu})_3\text{PH}]\text{PF}_4$ [24].

Při cross-couplingových katalýzách se do reakční směsi přidává báze. Slouží k vychytání halogenidu z ko-katalyzátoru CuX , který následně aktivuje acetylenovou jednotku. Jako báze může být například použit K_2CO_3 , nejčastěji se však využívá aminů (Et_2NH , Pr_2NH , pyrrolidin nebo piperidin). V případě použití piperidinu, který je v našich syntézách nejvíce využívaný, zastupuje báze v reakční směsi i funkci rozpouštědla.



Obr. 2.1 $\text{Pd(PPh}_3)_4$



Obr. 2.2 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$

2.2 Polymerizace

2.2.1 Polymerizace acetylenů

K polymerizace substituovaných acetylenů se nejčastěji využívá polymerizace koordinační. Tato reakce probíhá za účasti katalytických systémů na bázi přechodných kovů. Volbou katalytického systému můžeme ovlivnit vlastnosti a mikrostrukturu připraveného polymeru. Nejčastěji používané katalytické systémy k polymerizaci substituovaných acetylenů jsou odvozeny od 5. (Nb, Ta), 6. (Mo, W) a 9. (Rh) skupiny přechodných kovů.

Obecně se tyto systémy dají rozdělit dle mechanismu účinku na insertní a metathesní. Skupinu katalyzátorů působících metathesně tvoří Nb, Ta, W a Mo. Katalytické systémy odvozené od těchto kovů jsou schopné katalyzovat polymerizace monosubstituovaných i disubstituovaných acetylenů. V případě monosubstituovaných acetylenů volba katalytického systému zásadně ovlivňuje konfigurační mikrostrukturu připraveného polymeru. Tyto katalyzátory jsou oxidativně nestálé, což výrazně omezuje jejich využití při polymerizačních reakcích acetylenů nesoucí polární skupinu.

Insertní katalyzátory jsou odvozené převážně od komplexů Rhodia. Tyto katalyzátory jsou využitelné i v případě monomeru nesoucí polární skupinu, nelze jich však využít při polymerizaci acetylenů disubstituovaných [25].

2.2.2 Metathese

Metathesní reakce jsou využívány v mnoha odvětvích organické chemie. Své uplatnění najdou při syntézách léčiv, biologicky aktivních látek nebo při přípravě makromolekul. Význam těchto reakcí v posledních letech prudce stoupal a v roce 2005 byla profesoru Grubbsovi, Schrockovi a Chauvinovi udělena Nobelova cena právě za vývoj metathesních reakcí v organické chemii [1].

Metathese jsou spojovány zejména s reakcí olefinů, při nichž mezi dvěma molekulami dochází k výměně uhlíkových atomů, které jsou součástí dvojných vazeb. Tento základní princip lze aplikovat na různé druhy reakcí. Obecně by se daly rozdělit do tří skupin (Schéma 2.14) z nichž první, reakce cross-metathese **A**, vystihuje základní princip metathese, tedy výměnu atomů uhlíku mezi dvěma dvojnými vazbami. V případě druhé skupiny, reakce ring-

opening metathesis (ROM) **B**, dochází k otevření cyklu v místě dvojné vazby a v případě třetí reakce, ring-closing metathesis (RCM) **C**, dochází k uzavření cyklu prostřednictvím dvou dvojných vazeb [26].

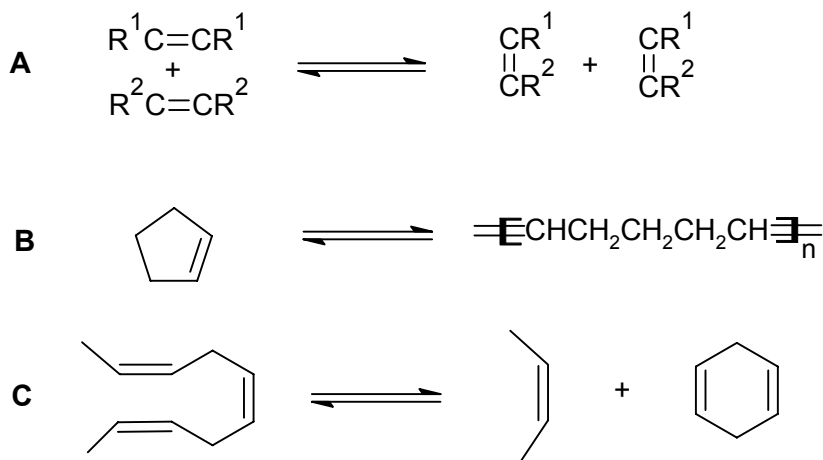


Schéma 2.14 Metathesní reakce: A - cross-metathesis, B - ROM (ring-opening metathesi), C - RCM (ring-closing metathesi).

Tyto tři druhy reakcí jsou pouze základním rozdělením. Využití metathesních reakcí je však daleko širší a aplikovatelné na rozmanitější skupiny molekul.

Metathese acetylenů

Jak již bylo řečeno, princip metathesních reakcí lze aplikovat i na jiné skupiny než olefiny, jednou z nich jsou i acetyleny. Metathesní reakce acetylenů se dají rozdělit do dvou skupin, na takzvané pravé metathese a na metathese olefinového typu.

Pravé metathese

Při pravých metathesích acetylenů (Schéma 2.15) dochází ke kompletnímu zániku trojné vazby a vzniku nové. Při těchto reakcích vzniká metal-carbynový komplex **1** a meziproduktem je v tomto případě metalocyklobutadien **2**. Pravá metathese nevede ke vzniku polymeru, pouze dochází mezi dvěma molekulami k výměně uhlíkových atomů trojných vazeb [26].

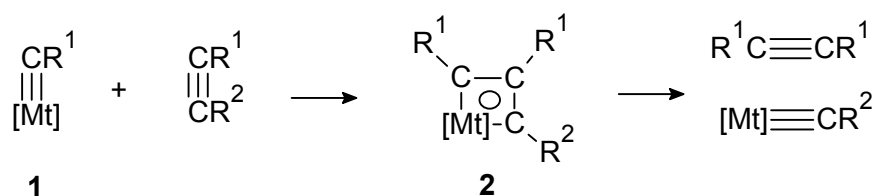


Schéma 2.15: Propagace pravé metathese: 1 - metal-carbynový komplex, 2 - metalocyklobutadien.

Metathese olefinového typu

Při metathesích olefinového typu (Schéma 2.16) dochází k zániku pouze dvou ze tří trojných vazeb. Propagace probíhá za vzniku metal-carbenového komplexu **3** a dále pak přes metalocyklobutenový meziprodukt **4**. Výsledkem metathese olefinového typu je polymer obsahující konjugované dvojné vazby na hlavním řetězci [26].

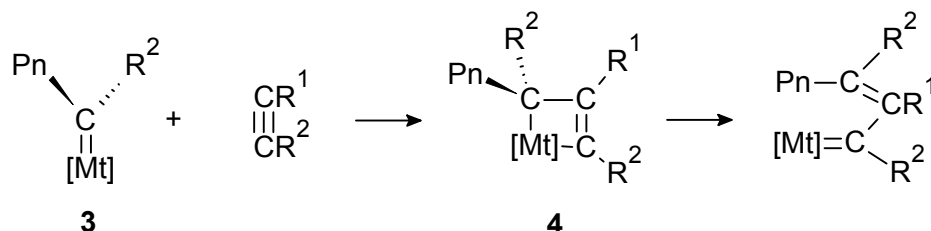


Schéma 2.16 Propagace polymerizace disubstituovaného acetyleny metathesním katalyzátorem: 3 - metal-carbenový komplex, 4 - metalocyklobuten, Pn označuje již vzniklý řetězec.

2.2.3 Metathesní polymerizace

Metathesní polymerizace jsou významnou katalytickou reakcí používanou při tvorbě makromolekulárních látek. Tyto reakce byly objeveny kolem roku 1960, ale jejich hlubší zkoumání začalo o deset let později. Základní složkou těchto reakcí je katalyzátor, obsahující atom přechodného kovu, který je často doprovázen kokatalyzátorem popřípadě promoterem.

Nejčastěji používané katalyzátory pocházejí z 6. (Mo, W) a 7. (Re) skupiny přechodných kovů. Dále jsou využívány i kovy 4. (Ti), 5. (Nb, Ta) a 8. (Ru, Os) skupiny. Ty se zde vyskytují zejména v podobě chloridů nebo oxidů. Typickými ko-katalyzátory metathesních polymerizací jsou EtAlCl_2 , R_3Al nebo R_4Sn , (kde $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}$) a v případě promoteru můžeme zmínit EtOH nebo PhOH [26].

Metathesní reakce monosubstituovaných acetylenů

Monosubstituované acetyleny ochotně reagují s řadou metathesních katalyzátorů. Záleží jen na zvoleném systému vznikne-li polymer, cyklický oligomer nebo směs polymeru a cyklického oligomeru (cyklotrimeru) [27]. Nejčastěji používané katalytické systémy jsou odvozeny od přechodných kovů 5. (Nb, Ta) a 6. (Mo, W) skupiny. Tyto kovy se v reakcích vyskytují převážně v podobě chloridů. Ve většině případech je součástí katalytického systému i ko-katalyzátor. V některých případech však není nutný, chlorid ochotně reaguje s acetylenem za vzniku matalo-carbenového komplexu, který iniciuje reakci [28]. Za použití ko-katalyzátoru však tyto polymerizace probíhají rychleji, s vyšším výtěžkem a s vyšší relativní molekulovou hmotností vzniklých látek. Komplexy odvozené od Mo a Ta mohou u těchto monosubstituovaných acetylenů iniciovat živé polymerizace [29]. Katalytický systém $\text{MoOCl}_4/\text{Bu}_4\text{Sn}/\text{EtOH}$ (1:1:1) byl použit při polymerizaci skupiny *ortho*-substituovaných fenylacetylenů. Vliv velikosti substituentu byl porovnáván s indexem polydisperzity. Polymerizace monomerů s velkými (CF_3) a středně velkými (CH_3 , Cl, *i*-Pr) substituenty probíhaly jako živé a získané hodnoty indexu polydisperzity (M_w/M_n) byly v rozmezí 1,1 - 1,3. Za přítomnosti malých (H, F) substituentů tyto reakce jako živé neprobíhaly [30].

Metathesní reakce disubstituovaných acetylenů

Disubstituované acetyleny jsou nejčastěji polymerizovány chloridy 5. skupiny přechodných kovů (TaCl_5 , NbCl_5). Chloridy 6. skupiny přechodných kovů (WCl_6 a MoCl_5) jsou používány k polymerizaci monomerů s menšími (stericky) substituenty (Me, Cl, Bu, Pr) [30]. Stejně jako u monosubstituovaných acetylenů mohou některé reakce katalyzované Mo nebo Ta probíhat jako polymerizace živé [31]. Například u polymeru vzniklého polymerizací $\text{RC}\equiv\text{CCl}$ ($\text{R} = \text{Bu}$, Hex) katalytickým systémem $\text{MoOCl}_4/\text{Bu}_4\text{Sn}/\text{EtOH}$ (2/2/1) uvádějí hodnotu indexu polydisperzity (M_w/M_n) 1,1 - 1,4, což poukazuje právě na živou polymerizaci. Pokud však probíhá jen za katalýzy MoOCl_4 nebo $\text{MoOCl}_4/\text{Bu}_4\text{Sn}$, získané polymery mají daleko větší rozptyl molekulových hmotností [32] [33].

V Případě katalyzátorů odvozených od Ta a Nb mohou některé reakce probíhat bez přítomnosti ko-katalyzátor, to však má vliv na rychlost a výtěžek reakce. Při polymerizaci $\text{MeC}\equiv\text{CPh}$ katalyzované TaCl_5 bez ko-katalyzátoru dojde ke 100 % konverzi po šesti hodinách, poté však následuje rychlá degradace na oligomery. Reakce prováděna při stejných podmínkách za přítomnosti ko-katalyzátoru Ph_4Sn dosahuje 100 % konverze po jedné hodině,

k následné degradaci však nedochází nejméně po dobu 24 hodin. To je pravděpodobně způsobeno navázáním ligandu na Ta, čímž dojde k zabránění sekundární metathesi dvojných vazeb [34] [35].

2.2.4 Přechodné kovy v metathesních polymerizacích

2.2.4.1 Tantal a niob

Katalytické systémy odvozené od Ta a Nb jsou hojně využívány při různých metathesních reakcích. Například chloridy TaCl_5 a NbCl_5 , aktivované Et_2AlCl nebo EtAlCl_2 za přítomnosti promoteru obsahující kyslík byly použity k ROMP cyklopentenu [36] [37] a derivátů norbornenu [38]. Také při reakcích koncových olefinů byly použity katalyzátory typu $[\text{Mt}]=\text{CHCMe}_3$ ($\text{Mt} = \text{Ta}, \text{Nb}$) [39]. Velké uplatnění však tyto katalyzátory najdou při metathesních reakcích substituovaných acetylenů.

Jedna z prvních polymerizačních reakcí substituovaných acetylenů katalyzovaná TaX_5 a NbX_5 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{F}$) byla provedena na fenylacetyleny. V případě fluoridů vznikla směs oligomerů a cyklotrimerů, v případě chloridů a bromidů vznikly pouze cyklotrimery [40]. Tyto cyklotrimery vznikají ve 1,2,4- a 1,3,5- isomerních formách jejichž poměr je dán reakčními podmínkami reakce. Cyklotrimerizací 1-hexynu katalyzované TaCl_5 vznikají isomerní formy (1,2,4-, 1,3,5-) cyklotrimeru v poměru 55/45 - 70/30. V případě využití NbCl_5 vznikají tyto isomerní formy v poměru 70/30 - 80/20 [41].

Vliv katalytického systému na poměr polymeru a cyklického trimeru při polymerizaci byl studována na dvojici disubstituovaných acetylenů. Při polymerizaci $\text{EtC}\equiv\text{CBu}$ docházelo za použití NbCl_5 ke 100 % konverzi na polymer, v případě TaCl_5 byl poměr polymeru ku cyklickému trimetru 10:1. Při polymerizaci $\text{MeC}\equiv\text{CCSiMe}_3$ došlo v obou případech ke 100 % konverzi na polymer (toluen, 24 h, 80 °C, kat - 5 mol %) [42] [43].

V roce 1987 profesor Masuda a profesor Niki úspěšně polymerizovali difenylacetylen za využití Ta katalytického systému. Získali žlutý pevný polymer nerozpustný v organických rozpouštědlech, rezistentní vůči teplotám do 400 °C [44].

Vliv polohy substituentu navázaném na difenylacetyleny PhPhR ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{SiMe}_2\text{-}i\text{-Pr}, \text{SiMe}_2\text{-}t\text{-Bu}, \text{SiMe}_2\text{Ph}$ a SiEt_3) byl porovnáván při polymerizaci systémem $\text{TaCl}_5/\text{Bu}_4\text{Sn}$ [45]. U monomerů se substituenty v poloze *para* docházelo k vyšší konverzi (95 - 100 %) a byly získány polymery s vyšší relativní molekulovou hmotností ($M_w = 1,6 - 2 \times 10^6$) než

v poloze *meta*. Na rozdíl od polohy *meta*, ne všechny polymery se substituenty ($R = \text{SiMe}_2\text{-}t\text{-Bu}$, SiMe_2Ph) v poloze *para* byly zcela rozpustné v běžných rozpouštědlech (MeOH , CHCl_3). Získané polymery byly bílé a tepelně stabilní.

Dále byl při polymerizaci katalyzátorem TaCl_5 pozorován vliv ko-katalyzátoru na výtěžek *para*- a *meta*- $\text{PhC}\equiv\text{CPhSiMe}_2\text{-}i\text{-Pr}$. K nejlepším výsledkům (konverze: *para*- 100 %, *meta* - 82 %; výtěžek: *para*- 74 %, *meta*- 71 %; Mw: *para*- $1,6 \times 10^6$, *meta*- 1×10^6) docházel při využití Bu_4Sn jako ko-katalyzátoru [45].

V případě stejného pokusu s difenylacetylenem za použití TaCl_5 , byly získány nejlepší výsledky s ko-katalyzátory Me_4Sn , Et_3Sn a 9-BBN (9-borabicyklo[3,3,1]nonan) (100 % konverze i výtěžek) a dále pak s Bu_4Sn (87 % konverze, 77 % výtěžek). V případě ko-katalyzátoru obsahující fenyl (Ph_4S , Ph_3SiH a Ph_3Bi) byly získány výtěžky jen do 5%. Reakce katalyzované NbCl_5 nevedly v žádném sledovaném případě ke vzniku polymeru [44].

Vliv rozpouštědla na polymerizace katalyzované přechodnými kovy 5. skupiny ($\text{TaCl}_5/\text{Bu}_4\text{Sn}$) byl sledován při polymerizaci *meta*- a *para*-trimethylsilyldifenylacetylenů. Jako vhodné rozpouštědlo se ukázal toluen, při jehož použití reakce získané produkty dosahovaly nejlepších parametrů [46].

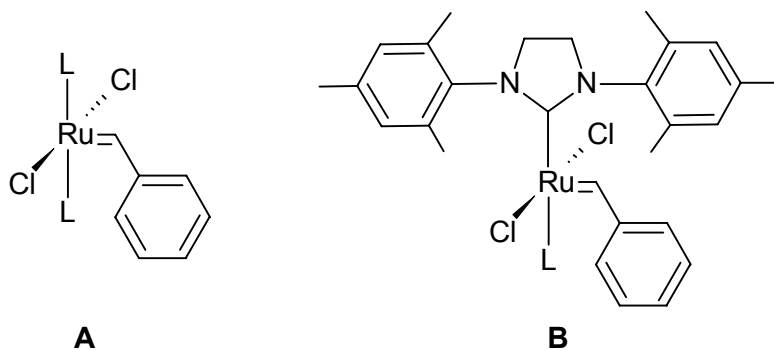
Většina metathesních polymerizací disubstituovaných acetylenů byla prováděna při teplotě 80 °C. Jako vhodná se tato teplota ukázala i při polymerizaci *meta*- a *para*-trimethylsilyldifenylacetylenů za katalýzy $\text{TaCl}_5/\text{Bu}_4\text{Sn}$, kde byl sledován právě vliv teploty na reakci [46].

Již bylo provedeno velké množství metathesních polymerizací disubstituovaných acetylenů za různých reakčních podmínek, různými katalytickými systémy. S ohledem na rozmanitost monomerů nelze určit optimální podmínky těchto polymerizací. Katalytický systém $\text{TaCl}_5/\text{Bu}_4\text{Sn}$ /toluen se však v tomto případě jeví jako velmi účinný.

2.2.4.2 Ruthenium

Katalyzátory odvozené od 8. (Ru) skupiny přechodných kovů byly využívány hlavně k ROMP [26]. Jejich aplikace na acetyleny byla umožněna až s objevením Grubbsova katalyzátoru.

Grubbs se svými kolegy navrhl katalyzátor rezistentní proti vzduchu a vlhkosti, který ochotně reaguje i s molekulami nesoucí polární skupiny jako jsou estery, amidy, ketony, aldehydy, alkoholy a kyseliny [47]. Katalyzátory tohoto typu se obecně nazývají Grubbsovy a dnes je známá již jejich druhá generace. Základní strukturu katalyzátoru tvoří atom ruthenia obklopen 5-ti ligandy (Obr. 2.3). První generaci lze popsat jako $(L_2Cl_2)Ru=CHPh$ (L = trialkylfosfin, Ph = fenyl). V případě druhé generace je jeden trialkylfosfin vyměněn za heterocyklus obsahující atom dusíku [48].



Obr. 2.3 A- Grubbsův katalyzátor první generace, B - Grubbsův katalyzátor druhé generace (L = trialkylfosfin).

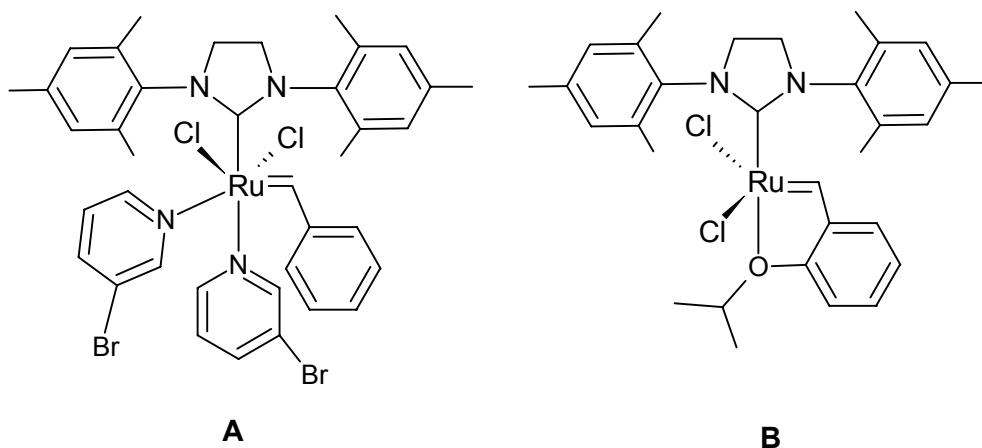
Katalyzátory první generace, disponující vysokou stabilitou a tolerancí k mnoha funkčním skupinám, byly široce používány například k ROMP, RCM, reakcím mono i disubstituovaných olefinů a k polymerizacím monosubstituovaných acetylenů [49] [50] [51] [52].

První generace trpěla nízkou reaktivitou což vedlo v roce 1999 k vytvoření druhé generace Grubbsových katalyzátorů. Ty si udržely svou stabilitu a toleranci k různým funkčním skupinám, jejich aktivita však byla oproti první generaci vyšší. U druhé generace byla také prokázána schopnost polymerizovat disubstituované acetyleny [48].

Většina Grubbsových katalyzátorů obsahuje $Ru=CR$ strukturu, která umožňuje přímé vytvoření karbenové aktivní jednotky bez přidání ko-katalyzátoru. Bylo potvrzeno že druhá generace Grubbsových katalyzátorů stechiometricky reaguje s difenylacetylenem za vytvoření

η^3 -vinylcarbenového komplexu, který je považován za meziprodukt při polymerizaci acetylenů [53].

Při polymerizaci skupiny monosubstituovaných hydroxyacetylenů byla srovnána aktivita Grubbsova a Grubbs-Hoveyдова (modifikace) (Obr. 2.4) katalyzátoru za účasti různých rozpouštědel. Reakce nejlépe probíhaly v toluenu, kde výtěžky dosahovaly 50 %. I když aktivita Grubbs-Hoveyдова katalyzátoru byla v tomto případě zhruba dvakrát vyšší než v případě Grubbsova katalyzátoru, relativní molekulové hmotnosti oligomerů se pohybovali od 300 do 1000 [54].



Obr. 2.4 A - Grubbsův katalyzátor, B - Grubbs-Hoveyďův katalyzátor.

V roce 2005 skupina profesora Masudy studovala polymerizaci 1-fenyl-2-(*p*-trimethylsilyl)fenylacetylenu Grubbsovým katalyzátorem za různých reakčních podmínek. Získaný bílý polymer o relativních molekulových hmotnostech 1×10^4 - 10×10^4 však také nepřesahoval výtěžek 50 %. [55]. Vhodné reakční podmínky byly dále aplikovány na skupinu difenylacetylenů s různými funkčními skupinami. I v tomto případě se potvrdila schopnost Grubbsových katalyzátorů druhé generace polymerizovat disubstituované acetyleny [56], nicméně optimalizace reakčních podmínek se podle získaných výsledků stále jeví jako velká výzva.

Již existuje mnoho katalyzátorů odvozených od Grubbsova, stále ale probíhá jejich vývoj. Modifikací struktury je možné měnit nejen účinky katalyzátoru na monomery s různými funkčními skupinami ale i životnost a recyklovatelnost katalyzátoru [57] [58] [59].

2.3 Kvarternizace

Kvarternizace neboli kvarternizační polymerizace se označují polymerizační reakce, které jsou aktivovány vznikem kvarterní amoniové soli NR_4^+ . U běžných kvarterních amoniových solí označuje R alkyl, v případě kvarternizací, kde kvarterní amoniová sůl vzniká na dusíkovém atomu pyridinového kruhu, označuje R i vazbu na kruh.

Mechanismus

Kvůli nízké reaktivitě trojné vazby se nedá předpokládat samovolná (byť za zvýšené teploty) polymerizace monomerů odvozených od acetylenu. Jednou z možností jak iniciovat polymerizaci těchto látek je zvýšení její reaktivity nerovnoměrným rozložením elektronů v trojné vazbě mezi uhlíkovými atomy ethynylu.

Při reakci ethynylpyridinu s alkylhalogenidem vzniká kvarterní amoniová sůl, ve které dusíkový atom pyridinu získává kladný náboj. Tím dojde k přesunu elektronové hustoty na pyridinové jádro a to se projeví i na trojné vazbě ethynylu vytvořením parciálního kladného (C2 atom ethynylu) a parciálního záporného (C1 atom ethynylu) náboje. Tento proces se označuje jako **aktivace trojné vazby kvarterní amoniovou solí**, neboli kvarternizace (Schéma 2.17).

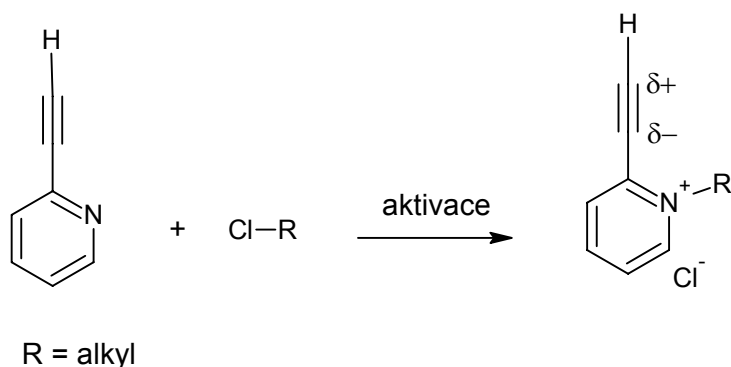


Schéma 2.17: Aktivace monomeru.

Pokud se v blízkosti takto aktivované trojné vazby vyskytne silně nukleofilní molekula, například pyridin, naváže se na C2 uhlíkový atom ethynylpyridinu, tím se vytvoří na C1 atomu ethynylpyridinu záporný náboj a dojde tak k iniciaci molekuly (Schéma 2.18) [60].

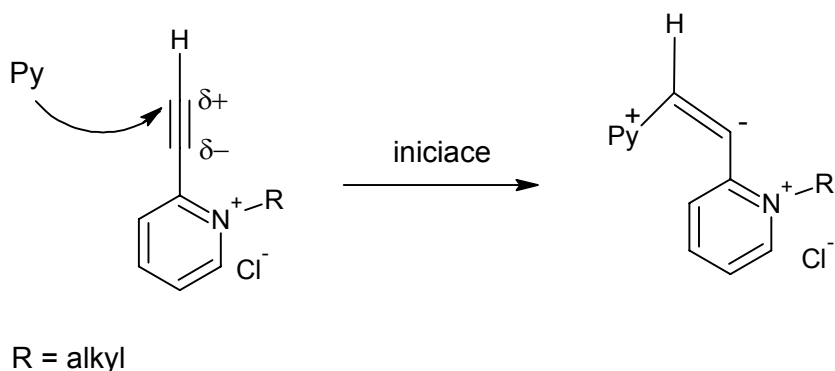


Schéma 2.18: Iniciace monomeru.

Propagace probíhá spojením C1 atomu iniciované molekuly a C2 atomu aktivované molekuly (Schéma 2.19). Spojením dvou a více monomerů vzniká konjugovaný systém dvojných vazeb s kladně nabitými postranními substituenty [61].

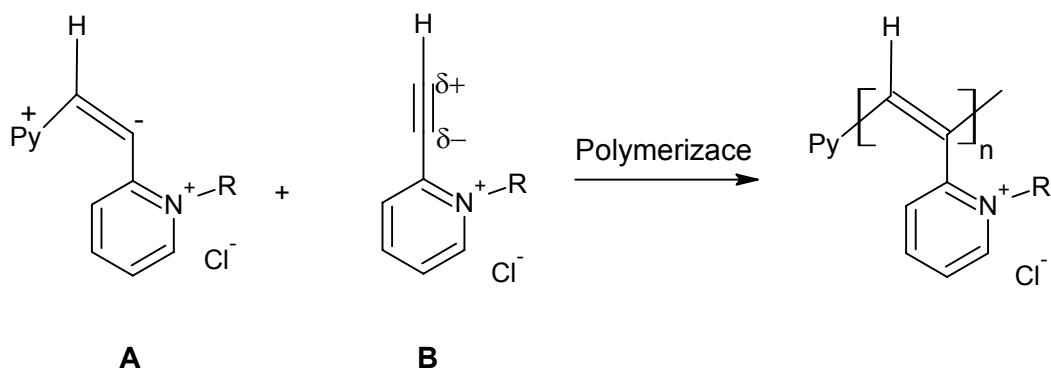


Schéma 2.19: Propagace probíhá spojením iniciované (A) a aktivované (B) monomerní jednotky.

Díky náboji na dusíkatém atomu se tyto polymery označují jako iontové. A právě náboj na postranním řetězci slibuje dobrou rozpustnost a elektrickou vodivost těchto látek.

2.3.1 Kvarternizační polymerizace

Od začátku 90. let se Dr. Blumstein věnoval kvarternizačním polymerizacím a přípravě iontových polymerů. Nejdříve se zaměřoval na monosubstituované ethynylpyridiny. Reakce prováděl v acetonitrilu a jako kvarternizační činidlo používal ethynylbromid a dodecylbromid. Později zkoušel reakce i s disubstituovanými ethynylpyridiny. Reakce

prováděl se symetrickým 1,2-bis(4-pyridin)ethynyl a trimethylsilylethynylpyridinem, avšak v těchto případech získal černé oligomery, obsahující pouze 10 - 16 monomerních jednotek [62]. Podobně velké oligomerní jednotky získal i za využití jiných kvarternizačních činidel (HCl, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$) [60] [63].

Poté se vrátil ke kvarternizaci hlavně monosubstituovaných monomerů a studoval vliv reakčních podmínek na kvarternizační polymerizaci (rozpouštědla: CH_3CN , DMSO nebo THF) [64]. Většina reakcí byla prováděna za zvýšené teploty (90°C). Jsou však známy i reakce, kde jsou aktivačním činidlem jednoduché alkylhalogenidy jako ethyljodid, nebo 1-octylbromid, které probíhají za teplot nižších (50°C) [65].

Yeong-Soon Gal ve své práci, zaměřující se na polymerizaci ethynylpyridinu za použití propargylbromidu jako aktivačního činidla, porovnává vliv použitého rozpouštědla na výtěžek reakce. Jako vhodné rozpouštědlo se jeví CH_3CN nebo MetOH, za jejichž použití výtěžek polymeru přesahuje 90 %. Tyto hnědo černé pevné látky jsou rozpustné v polárních rozpouštědlech jako MetOH, DMF, DMSO a voda, ale nerozpustné v THF, toluenu, chloroformu a hexanu [65].

Později byly polyacetyleny připravené kvarternizací úspěšně použity při tvorbě vícevrstevných nanokompozitů. I zde byl použit monosubstituovaný acetylen, k jehož aktivaci došlo 1-okadecylbromem [66].

Výhodou iontových polymerů je díky náboji na pyridinových jednotkách lepší rozpustnost v polárních rozpouštědlech. Profesor Ogata využívá kvarternizace pyridinové jednotky benzylbromidem již zpolymerizovaného kopolymeru ke zvýšení rozpustnosti ve vodných roztocích [67].

Vliv polohy substituentu

Roli při kvarternizačních polymerizacích hraje více faktorů. Pokud ethynylpyridin v reakci zastupuje jak monomer tak funkci iniciátoru, vliv na reakci má poloha navázání ethynylu na pyridin. Jako nejméně výhodná se zdá poloha *ortho*. Interakce dusíku s trojnou vazbou je v této poloze nejvíce stericky bráněna. Ethynyl navázaný v poloze *meta* nebo *para* stericky méně omezuje navázání dusíku na trojnou vazbu a reakce by tak měla probíhat rychleji. Liší-li se iniciátor od monomeru je jeho reaktivita dána jednak polohou substituentu, kde je v případě *ortho* substituce nižší než v poloze *meta* nebo *para*, a jednak samotným

substituentem. Nejrychleji reakce probíhá v případě pyridinu bez substituentu, v případě substituce reaktivita klesá v řadě alky $>$ alkenyl $>$ alkynyl [61].

Kvarternizačním reakcím bylo věnováno mnoho studií, jen ale malá část byla zaměřena na polymerizace disubstituovaných acetylenů, kde reakční podmínky jsou jistě složitější než při polymerizaci acetylenů monosubstituovaných.

3 Cíle práce

Cíle předkládané práce jsou:

- 1) Připravit a charakterizovat disubstituované monomery odvozené od acetylenů.
- 2) Vyzkoušet tři druhy polymerizačních reakcí na připravených monomerech:
 - A. Polymerizace kvarternizačním činidlem. Porovnat vliv substituentů acetylenů na průběh kvarternizace.
 - B. Polymerizace Grubbs-Hoveydoým katalyzátorem druhé generace.
 - C. Polymerizace katalytickým systémem TaCl₅/Bu₄Sn.
- 3) Charakterizovat připravené polymery.

4 Experimentální část

4.1 Použité chemikálie

Reagenty

1-Hexyn	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{CH}$	97%	Aldrich
2-Brompyridin	$\text{C}_5\text{H}_4\text{BrN}$	99%	Aldrich
2-Ethynylpyridin	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$	98%	Aldrich
3-Brompyridin	$\text{C}_5\text{H}_4\text{BrN}$	99%	Aldrich
4-Jodfenol	$\text{IC}_6\text{H}_4\text{OH}$	99%	Aldrich
4- <i>Tert</i> -butylfenyl-acetylen	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$	96%	Aldrich
Ethylbromid	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	98%	Aldrich
<i>Tert</i> -butyl-difenylsilylchlorid	$(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$	98%	Aldrich
Triisopropylsilyl chlorid	$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3\text{SiCl}$	97%	Aldrich

Rozpouštědla

Acetonitril	CH_3CN	99,8%	Aldrich
Chloroform-d	CDCl_3	99,80%	Chromatrade
Diethylether	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	nestab., p.a.	Penta
Dichlormethan	CH_2Cl_2	99,80%	Sigma-Aldrich
Dimethylsulfoxid-d	$\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$	99,90%	Chromatrade
<i>n</i> -Hexan	C_6H_{14}	čistý p.a.	Penta
Methanol	CH_4O	99,9%	Aldrich
Tetrahydrofuran	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	destilovaný	Aldrich
Toluen	C_7H_8	destilovaný	Lachner
Triethylamin	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	99%	Sigma-Aldrich

Katalyzátory

Bis(trifenylfosfin)-palladium(II)-chlorid	$[(C_6H_5)_3P]_2PdCl_2$	98%	Aldrich
Grubbs-Hoveyduv katalyzátor II generace	$C_{31}H_{43}Cl_2N_3O_3SRu$	96%	Zannan Pharma
Chlorid tantaličný	$TaCl_5$	99,99%	Aldrich
Tetrakis(trifenylfosfin)-palladium(0)	$[(C_6H_5)_3P]_4Pd$	99%	Aldrich

Ostatní chemikálie

Alumina	Al_2O_3		Sigma-Aldrich
Ethyl vinyl ether	$C_2H_5OCH=CH_2$	99%	Aldrich
Imidazol	$C_3H_4N_2$	99%	Aldrich
Jodid měďný	CuI	98%	Aldrich
Kyselina chlorovodíková	HCl	35%	Lachner
Lithiumchlorid	$LiCl$	98%	Fluka
Piperidin	$C_5H_{11}N$	99%	Acros Organics
Síran hořečnatý	$MgSO_4$		Lachner
Tetrabutylcín	$C_{16}H_{36}Sn$	93%	Aldrich
Trifenylfosfin	$(C_6H_5)_3P$	99%	Sigma-Aldrich
Bromid draselný	KBr	99,95%	Aldrich

4.2 Monomery

4.2.1 Příprava a zpracování reakčních směsí

Během přípravy a zpracování reakčních směsí byl kladen velký důraz na čistotu získaného monomeru, což je klíčový aspekt pro jeho následnou polymerizaci. Právě při čištění dochází k velkým ztrátám produktu, což se projeví i na konečném výtěžku. Připravené monomery absorbují v UV oblasti, čehož bylo využito při jejich detekci TLC analýzou pod UV lampou.

4.2.1.1 Příprava prekurzoru

Monomery obsahující silylovou skupinu byly připravovány ve dvou krocích. V prvním kroku byl navázáním jodfenolu na silylovou skupinu připraven prekurzor, který byl následně použit jako výchozí látka couplingu popsaném v kapitole **4.2.1.3 Příprava monomeru - obecný postup.**

Do Schlenkovy baňky opatřené magnetickým míchadélkem byl navážen imidazol, zastávající funkci báze a 4-jodofenol. Baňka byla uzavřena silikonovým septem, evakuována a napuštěna argonem. Injekční stříkačkou byl do směsi přidán predestilovaný THF, plnící funkci rozpouštědla a druhá složka reakce obsahující silylovou skupinou. Baňka byla zbavena případného vzduchu evakuováním a následným napuštěním argonem. Reakční směs byla ponořena do termostátované olejové lázně na magnetickou míchačku. Teplota byla nastavena na 50 °C po dobu 24 hodin.

4.2.1.2 Zpracování reakční směsi prekurzoru

Po odstavení Schlenkovy baňky byla reakční směs naředěna v dichlormethanu a následně neutralizována vytřepáním 0,1 M HCl. Do roztoku byl přidán MgSO_4 , který ve směsi plnil funkci sušidla. Po několika hodinách bylo sušidlo odfiltrováno přes fritu a roztok odpařen na vakuové odparce. Čištění prekurzoru bylo prováděnou sloupcovou preparativní chromatografií za využití Silikagelu 60 jako stacionární fáze a směsí *n*-hexanu - diethyletheru (9:1) jako fáze mobilní.

4.2.1.3 Příprava monomeru – obecný postup

Monomery byly připraveny metodou Sonogashira couplingu dvou látek, z nichž jedna obsahovala monosubstituovaný acetylen a druhá koncový halogenid.

Do Schlenkovy baňky opatřené magnetickým míchadélkem byl navážen palladiový katalyzátor, ko-katalyzátor CuI a ligand PPh₃. Baňka byla uzavřena silikonovým septem, evakuována a napuštěna argonem. Poté byly do baňky injekční stříkačkou přidány kapalné složky couplingu a rozpouštědlo, které zároveň plnilo i funkci báze. Baňka byla zbavena případného vzduchu několikerým evakuováním a následným napuštěním argonem. Reakční směs byla ponořena do termostatované olejové lázně na magnetickou míchačku. Teplota byla nastavena na 50 °C po dobu 24 hodin.

4.2.1.4 Zpracování reakční směsi monomeru – obecný postup

Po odstavení Schlenkovy baňky z termostatované olejové lázně byla reakční směs přelita do dělicí baňky, kde byl basický piperidin neutralizován vytřepáním s 0,1M HCl. Poté byla reakční směs několikrát vytřepána s vodou a převedena do malé baňky. Případná vlhkost byla ze směsi odstraněna přidáním sušidla (MgSO₄). Po hodině bylo sušidlo odfiltrováno přes fritu a směs byla odpařena na vakuové odparce.

Sůl vzniklá reakcí piperidinu a halogenidu byla odstraněna rozředěním vzorku v dichlormethanu a přelitím přes Al₂O₃ kolonu. Poté byl roztok odpařen na vakuové odparce a rozředěn v malém množství *n*-hexanu.

Čištění produktu bylo prováděno sloupcovou preparativní chromatografií. Nejprve byla orientačně zjištěna mobilita monomeru vůči ostatním zbytkovým složkám reakce pomocí TLC analýzy s UV detekcí. Sloupcová preparativní chromatografie byla prováděna za využití Silikagelu 60 jako stacionární fáze (80 - 100 násobek hmotnosti vzorku). Jako mobilní fáze byla použita směs *n*-hexanu a diethyletheru v poměru 9:1 (monomer M1, M2, M4, M6 a M7) nebo směs diethyletheru a dichlormethanu v poměru 9:1 (monomer M3).

Naředený vzorek byl pomocí injekční stříkačky nanesen na kolonu a promýván mobilní fází. Přítomnost monomeru byla v jednotlivých frakcích detekována TLC analýzou. V momentě, kdy se v odebíraných frakcích objevil kýžený produkt, byl gradientově snižován poměr rozpouštědel do poměru cca 1:1. Frakce obsahující monomer byly odpařeny do sucha,

naředěny v malém množství *n*-hexanu a ponechány krystalizovat za nízkých teplot (v mrazáku). Výsledný produkt byl sušen ve vakuu po dobu 2 - 3 týdnů.

4.2.2 Syntéza monomerů

Postup syntézy monomerů je popsán v kapitole 4.2.1.3. **Příprava monomeru - obecný postu.** Produkty byly dále zpracovány a čištěny podle postupu uvedeného v kapitole 4.2.1.4. **Zpracování reakční směsi monomeru - obecný postup.**

U monomerů M6 a M7 bylo nejprve zapotřebí připravit prekurzor. Jeho syntéza je popsána v kapitole 4.2.1.1. **Příprava prekurzoru** a jeho následné zpracování v kapitole 4.2.1.2. **Zpracování reakční směsi prekurzoru.**

Syntéza 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu (M1)

Syntéza 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu (Schéma 4.1) byla prováděna couplingem 3,70 ml 4-*tert*-butylfenyl-acetylenu a 2,00 ml 2-brompyridinu. Jako katalyzátor byl použit tetrakis(trifenylfosfín)-palladium(0) (410 mg) a jako ko-katalyzátor CuI (160 mg). Dále byl do směsi přidán ligand PPh₃ (1,25 g) a rozpouštědlo piperidin (20 ml). Po vyčištění bylo získáno 0,43 g bílé krystalické látky, což činilo 9 % teoretického výtěžku.

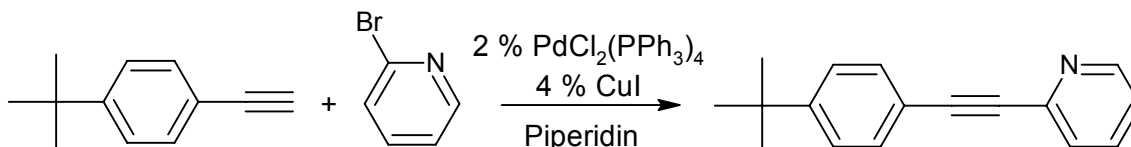


Schéma 4.1 Syntéza 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu metodou Sonogashira couplingu.

Syntéza 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu (M2)

Syntéza 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu (Schéma 4.2) byla prováděna couplingem 3,70 ml 4-*tert*-butylfenylacetylenu a 2,00 ml 3-brompyridin. Jako katalyzátor byl použit bis(trifenylfosfín)-palladium(II)-chlorid (328 mg) a jako ko-katalyzátor CuI (185 mg). Dále byl do směsi přidán ligand PPh₃ (923 mg) a rozpouštědlo piperidin (20,0 ml). NMR analýza po vyčištění však odhalila zbytky reagentů v produktu a proto bylo opakováno

chromatografické čištění. Po vyčištění bylo získáno 2,01 g hnědožluté látky, což činilo 43 % teoretický výtěžek.

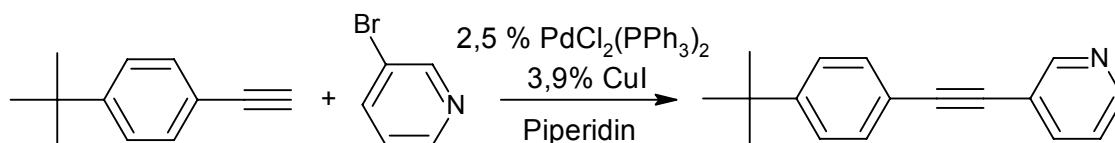


Schéma 4.2 Syntéza 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl] pyridinu metodou Sonogashira couplingu.

Syntéza bis(pyridin-2-yl)ethynu (M3)

Syntéza bis(pyridin-2-yl)ethynu (Schéma 4.3) byla prováděna couplingem 1,05 ml 2-ethynylpyridinu a 1,00 ml 2-brompyridinu. Jako katalyzátor byl použit bis(trifenylfosfin)-palladium(II)-chlorid (232 mg) a jako ko-katalyzátor CuI (99 mg). Dále bylo do směsi přidáno rozpouštědlo triethylamin (5,5 ml). Po vyčištění bylo získáno 0,83 g žlutohnědé krystalické látky, což odpovídalo 46 % teoretickému výtěžku.

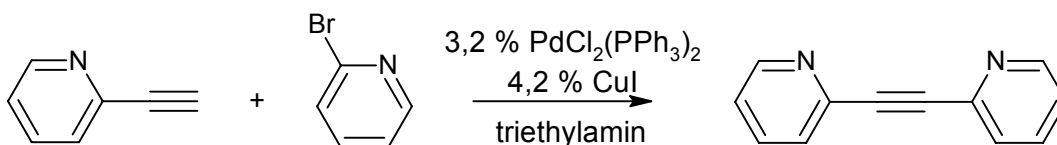


Schéma 4.3 Syntéza bis(pyridin-2-yl)ethynu metodou Sonogashira couplingu.

Syntéza 2-(hex-1-yn-1-yl)pyridinu (M4)

Syntéza 2-(hex-1-yn-1-yl)pyridinu (Schéma 4.4) byla prováděna couplingem 1,20 ml 1-hexynu a 1,00 ml 2-brompyridinu. Jako katalyzátor byl použit bis(trifenylfosfin)-palladium(II)-chlorid (301 mg) a jako ko-katalyzátor CuI (80 mg). Dále byl do směsi přidán ligand PPh₃ (800 mg) a rozpouštědlo piperidin (10 ml).

Tento monomer nevykrytalizoval a proto byl tedy znovu odpařen na vakuové odparce a sušen do konstantní hmotnosti ve vakuu po dobu 3 týdnů. Couplingem bylo získáno 0,61 g žlutohnědé kapaliny, což činilo 42 % teoretického výtěžku.

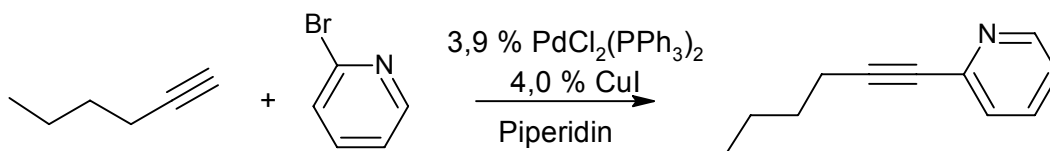
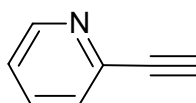


Schéma 4.4 Syntéza 2-(hex-1-yn-1-yl)pyridinu metodou Sonogashira couplingu.

2-ethynylpyridin (M5)

2-ethynylpyridin (Obr. 4.1) nebyl jako jediný syntetizován, ale zakoupen u firmy Aldrich.



Obr. 4.1 2-ethynylpyridin

Syntéza [*t*-butyl(difeny)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl]etynyl}fenyl}etheru (M6)

Pro přípravu [*t*-butyl(difeny)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl]etynyl}fenyl}etheru byla nejprve zapotřebí příprava prekurzoru (Schéma 4.5). Do reakce bylo nasazeno 1,20 g imidazolu, 2,00 g 4-jodfenolu a 2,60 ml *tert*-butyl(chloro)difenylsilanu. Jako rozpouštědlo bylo použito 35 ml THF. Reakce probíhala při teplotě 50 °C po dobu 24 hodin.

Po vyčištění bylo získáno 3,47 g pevné bílé látky, která byla následně použita při přípravě monomeru M6.

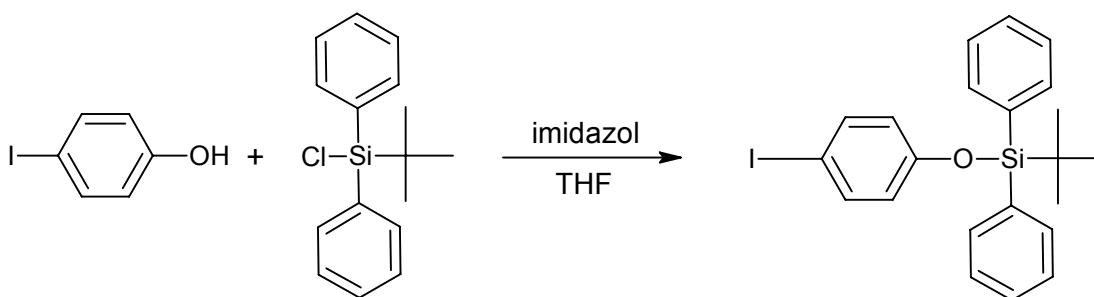


Schéma 4.5 Silylace 4-jodfenolu - Příprava prekurzoru pro [*t*-butyl(difeny)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl]etynyl}fenyl}ether.

Syntéza [*t*-butyl(difeny)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl]etynyl}fenyl}etheru (Schéma 4.6) byla prováděna couplingem 1,36 ml 4-*tert*-butylfenyl-acetylenu a 3,47 g prekurzoru 4-

jodofenyloxydifenyl-*t*-butylsilylu, který byl nejprve rozředěn v piperidinu. Jako katalyzátor byl použit bis(trifenylfosfin)-palladium(II)-chlorid (265 mg) a jako ko-katalyzátor CuI (70 mg). Dále byl do směsi přidán ligand PPh₃ (100 mg) a rozpouštědlo piperidin (10 ml). Po vyčištění vzorku bylo získáno 1,97 g tmavě žluté krystalické látky, což činilo 53 % teoretického výtěžku.

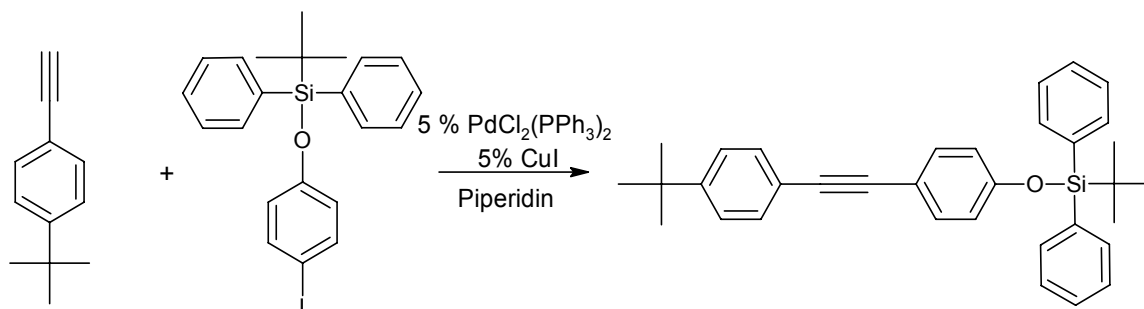


Schéma 4.6 Syntéza [t-butyl(difeny)silyl]{4-[4-t-butylfenyl]etynyl}etheru metodou Sonogashira couplingu.

Syntéza [tris(isopropyl)silyl]{4-[4-t-butylfenyl]etynyl}fenyl}etheru (M7)

Pro přípravu [tris(isopropyl)silyl]{4-[4-t-butylfenyl]etynyl}fenyl}etheru byla nejprve zapotřebí příprava prekurzoru (Schéma 4.7). Do reakce bylo nasazeno 1,20 g imidazolu, 2,00 g 4-jodfenolu a 2,00 ml triisopropylsilylu. Jako rozpouštědlo bylo použito 33 ml THF. Reakce probíhala při teplotě 50 °C po dobu 48 hodin.

Po vyčištění bylo získáno 2,42 g narůžovělé pevné látky, která byla následně použita při přípravě monomeru M7.

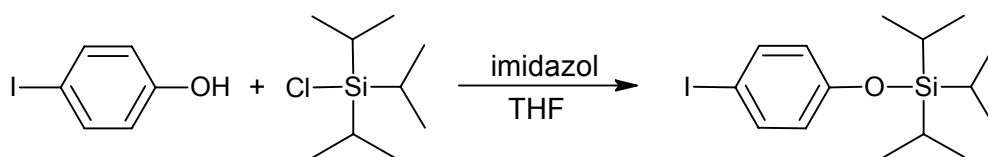


Schéma 4.7 Příprava prekurzoru pro [tris(isopropyl)silyl]{4-[4-t-butylfenyl]etynyl}fenyl}etheru - silylace 4-jodfenolu.

Syntéza [tris(isopropyl)silyl]{4-[4-t-butylfenyl]etynyl}fenyl}etheru (Schéma 4.8) byla prováděna couplingem 1,16 ml 4-*tert*-butylfenyl-acetylenu s 2,42 g prekurzoru 4-jodofenyloxytriisopropylsilyl, který byl nejprve rozředěn v piperidinu. Jako katalyzátor byl použit bis(trifenylfosfin)-palladium(II)-chlorid (225 mg) a jako ko-katalyzátor CuI (60 mg).

Dále byl do směsi přidán ligand PPh_3 (80 mg) a rozpouštědlo piperidin (10 ml). Po vyčištění bylo získáno 1,86 g tmavě žluté pevné látky, což činilo 72 % teoretického výtěžku

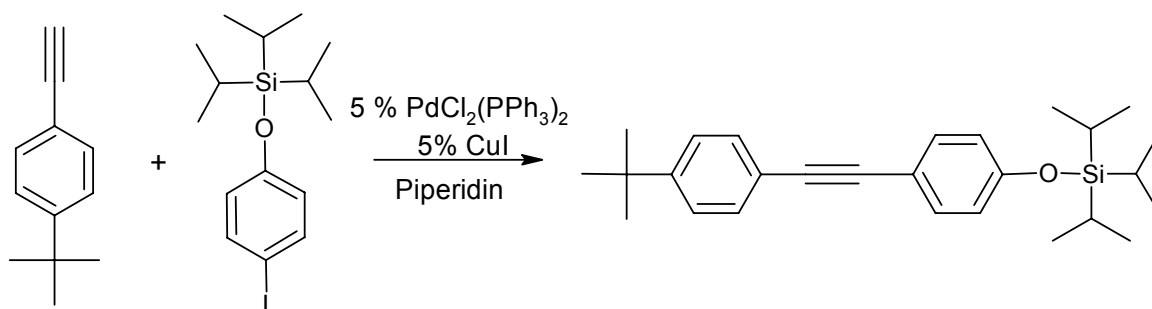


Schéma 4.8 Syntéza [tris(isopropyl)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl]etynyl}fenyl etheru metodou Sonogashira couplingu.

4.3 Polymery

4.3.1 Příprava polymerizačních reakcí

Polymerizační reakce byly prováděny na skupině 7 monomerů. Všechny předem nasyntetizované monomery obsahovaly disubstituovaný acetylen. Pouze 2-ethynylpyridin (M5), který reprezentoval skupinu monosubstituovaných acetylenů, byl zakoupen u firmy Aldrich. Jeho polymerizace byly prováděny za účelem porovnání vzniklých produktů mezi di- a mono-substituovanými monomery.

4.3.1.1 Příprava kvarternizační polymerizace - obecný postup

Do vialky opatřené magnetickým míchadélkem byl navážen monomer, dále byl přidán acetonitril, který plnil funkci rozpouštědla a kvarternizační činidlo - ethylbromid. Vialka byla umístěna na termostatovanou olejovou lázeň a teplota byla nastavena na 90 °C.

Reakce byly prováděny při dvou molárních poměrech monomeru a kvarternizačního činidla (1:1, 2:1).

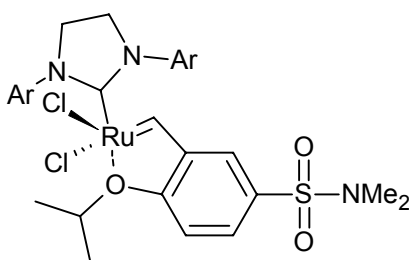
Z reakční směsi byly po určitých časových intervalech odebírány vzorky. Tyto vzorky byly odpařeny na vakuové odparce a sušeny ve vakuu. Terminace reakční směsi byla provedena odpařením rozpouštědla na vakuové odparce. Vysušený produkt byl

charakterizován metodami NMR, IR, UV/vis spektroskopie. Relativní molekulové hmotnosti byly získány metodou GPC.

4.3.1.2 Příprava polymerizace Grubbs-Hoveydovým katalyzátorem druhé generace - obecný postup

Do Schlenkovy baňky, opatřené magnetickým míchadélkem, byl navážen Grubbs-Hoveydův katalyzátor druhé generace (Obr. 4.2) a monomer. Baňka byla uzavřena silikonovým septem, evakuována a napuštěna argonem. Poté byl do reakční směsi injekční stříkačkou přidán toluen jako rozpouštědlo. Baňka byla vložena do termostatované olejové lázně na magnetickou míchačku a teplota termostatu byla nastavena na 80 °C. Reakce probíhala po dobu 24 hodin.

Po 24 hodinách byla reakční směs terminována přidáním ethyl vinyl etheru a precipitována do nadbytku methanolu. Poté byla směs převedena do baňky, odpařena na vakuové odparce a analyzována metodou NMR, IR, UV/vis spektroskopie. Relativní molekulové hmotnosti byly získány metodou GPC.



Ar = 2,4,6-trimethylfenyl

Obr. 4.2 Grubbs-Hoveydův katalyzátor druhé generace (ZANNAN PHARMA Cat num. RC-303).

4.3.1.3 Příprava polymerizace pomocí katalytického systému $\text{TaCl}_5/\text{Bu}_4\text{Sn}$ – obecný postup

Katalytický systém $\text{TaCl}_5/\text{Bu}_4\text{Sn}$ je velmi citlivý na přítomnost kyslíku a vlhkosti. Z důvodu minimalizace množství nežádoucích látek v reakční směsi, bylo tedy zapotřebí použít suché vyžíhané nádobí (Schlenkova baňka, trojcestný kohout, skleněná injekční

stříkačka, jehla), predestilovat použitý toluen a přechistit monomer azeotropickou destilací. Iniciační polymerizační reakce byla prováděna v Dryboxu pod atmosférou dusíku.

Dvě Schlenkovy baňky, opatřené magnetickým míchadlem a trojcestným kohoutem, byly připojeny na linku (vakuum - argon). Poté byly evakuovány a napuštěny argonem. Do první baňky obsahující monomer bylo injektováno 5 ml toluenu, ve kterém byl monomer rozpuštěn. Následně byl toluen azeotropicky oddestilován a baňka byla znovu napuštěna argonem. Tento cyklus byl opakován třikrát. Po posledním cyklu byl monomer rozpuštěn ve 2-5 ml toluenu a baňka byla vložena do Dryboxu. Do druhé baňky byly injektovány 3 ml toluenu, baňka byla evakuována, napuštěna argonem a také vložena do Dryboxu.

V Dryboxu bylo do druhé baňky přidáno požadované množství katalyzátoru a ko-katalyzátoru, baňka byla vložena do termostatované olejové lázně a katalytický systém byl při 80 °C po dobu 15 minut aktivován. Po aktivaci byl katalytický systém injekční stříkačkou převeden do baňky s monomerem a baňka byla uzavřena silikonovým septem, vyndána z Dryboxu a vložena do termostatované olejové lázně. Reakce probíhala při 80 °C po dobu 24 hodin.

Reakční směs byla terminována převedením do nadbytku methanolu, čímž došlo k vysrážení polymeru. Vysrážený polymer byl přefiltrován přes fritu a sušen ve vakuu. Vysušený produkt byl charakterizován metodami NMR, IR, UV/vis spektroskopie. Relativní molekulové hmotnosti byly získány metodou GPC.

4.3.2 Polymerizace monomerů

4.3.2.1 Kvarternizační polymerizace

Kvarternizační polymerizací byly polymerizovány monomery **M1** - **M5** podle postupu popsaném v kapitole 4.3.1.1. **Příprava kvarternizační polymerizace - obecný postup**, a to vždy ve dvou molárních poměrech monomeru vůči kvarternizačnímu činidlu (ethylbromid). V reakcích s označením **A** byl molární poměr 1:1, v reakcích označených **B** činil poměr monomeru a kvarternizačního činidla 2:1. Uvedená schémata jsou shodná pro obě kvarternizace.

Kvarternizace 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu (**M1**) ethylbromidem

Do první kvarternizace (**A**) 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu (Schéma 4.9) bylo nasazeno 100 mg monomeru, 0,032 ml ethylbromidu a 2,00 ml acetonitrilu. Do druhé kvarternizace (**B**) 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu bylo nasazeno 100 mg monomeru, 0,016 ml ethylbromidu a 2,00 ml acetonitrilu.

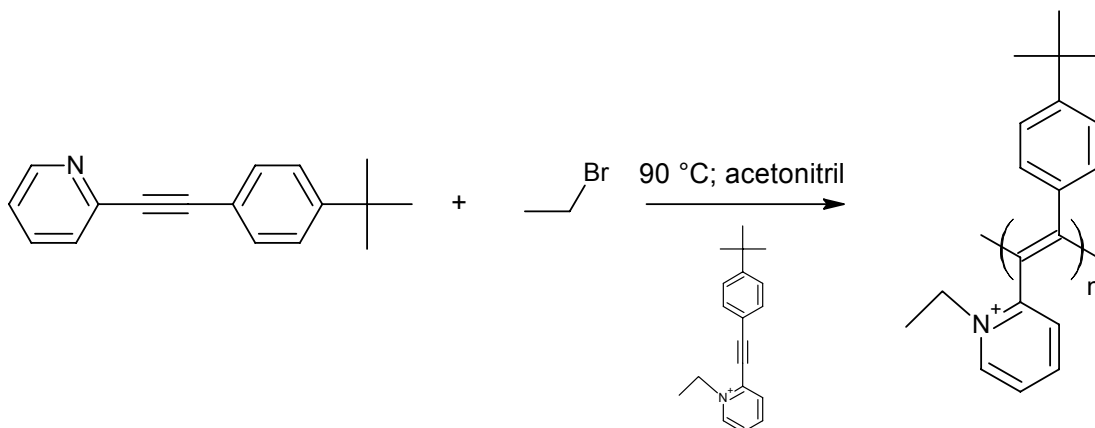


Schéma 4.9 Kvarternizace 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu ethylbromidem.

Kvarternizace 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu (**M2**) ethylbromidem

Do první kvarternizace (**A**) 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu (Schéma 4.10) bylo nasazeno 100 mg monomeru, 0,032 ml ethylbromidu a 2,00 ml acetonitrilu. Do druhé kvarternizace (**B**) 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu bylo nasazeno 100 mg monomeru, 0,016 ml ethylbromidu a 2,00 ml acetonitrilu.

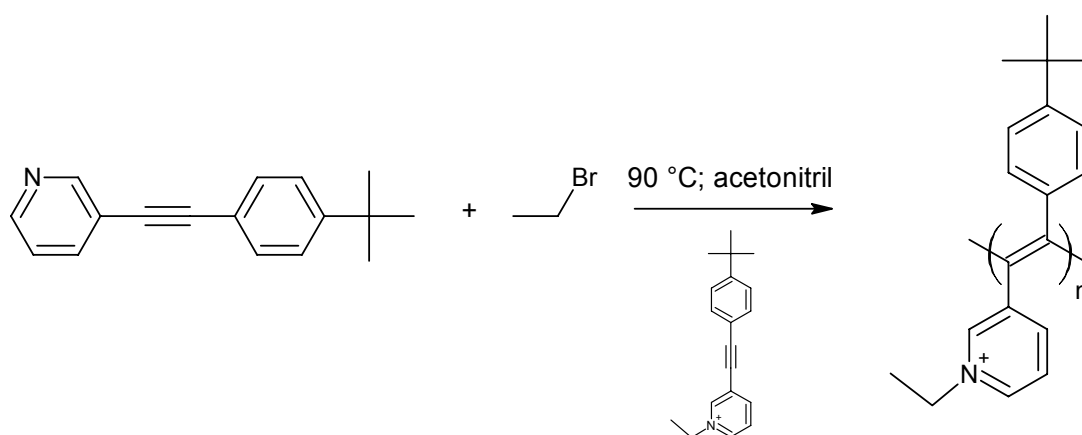


Schéma 4.10 Kvarternizace 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu ethylbromidem.

Kvarternizace bis(pyridin-2-yl)ethynu (M3) ethylbromidem

Do první kvarternizace (A) bis(pyridin-2-yl)ethynu (Schéma 4.11) bylo nasazeno 100 mg monomeru, 0,042 ml ethylbromidu a 2,00 ml acetonnitrilu. Do druhé kvarternizace (B) bis(pyridin-2-yl)ethynu bylo nasazeno 100 mg monomeru, 0,021 ml ethylbromidu a 2,00 ml acetonnitrilu.

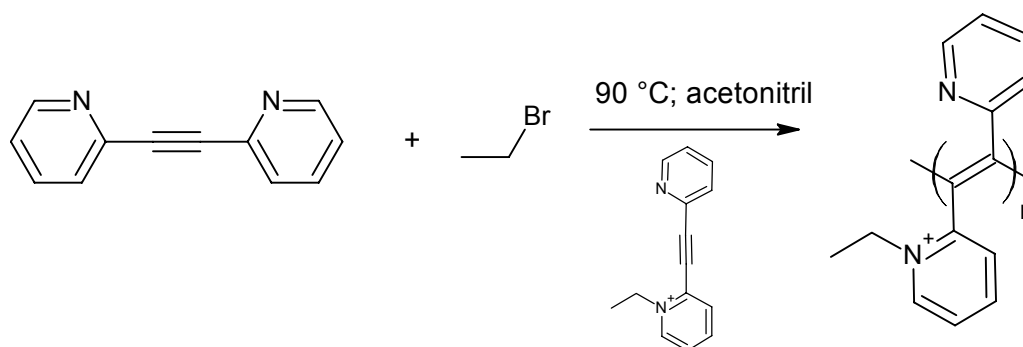


Schéma 4.11 Kvarternizace bis(pyridin-2-yl)ethynu ethylbromidem.

Kvarternizace 2-(hex-1-yn-1-yl)pyridinu (M4) ethylbromidem

Do první kvarternizace (A) 2-(hex-1-yn-1-yl)pyridinu (Schéma 4.12) bylo nasazeno 100 mg monomeru, 0,047 ml ethylbromidu a 2,00 ml acetonnitrilu. Do druhé kvarternizace (B) 2-(hex-1-yn-1-yl)pyridinu bylo nasazeno 100 mg monomeru, 0,024 ml ethylbromidu a 2,00 ml acetonnitrilu.

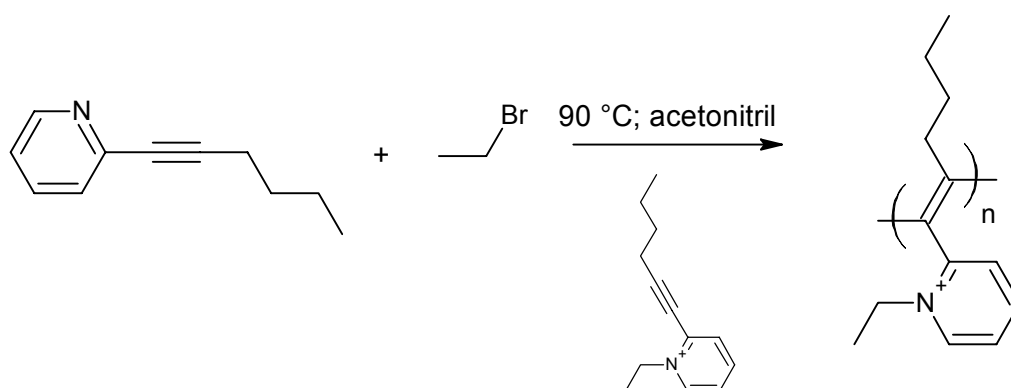


Schéma 4.12 Kvarternizace 2-(hex-1-yn-1-yl)pyridinu ethylbromidem.

Kvarternizace 2-ethynylpyridinu (**M5**) ethylbromidem

Do první kvarternizace (**A**) 2-ethynylpyridinu (Schéma 4.13) bylo nasazeno 100 mg monomeru, 0,074 ml ethylbromidu a 2,00 ml acetonnitrilu. Do druhé kvarternizace (**B**) 2-ethynylpyridinu bylo nasazeno 100 mg monomeru, 0,037 ml ethylbromidu a 2,00 ml acetonnitrilu.

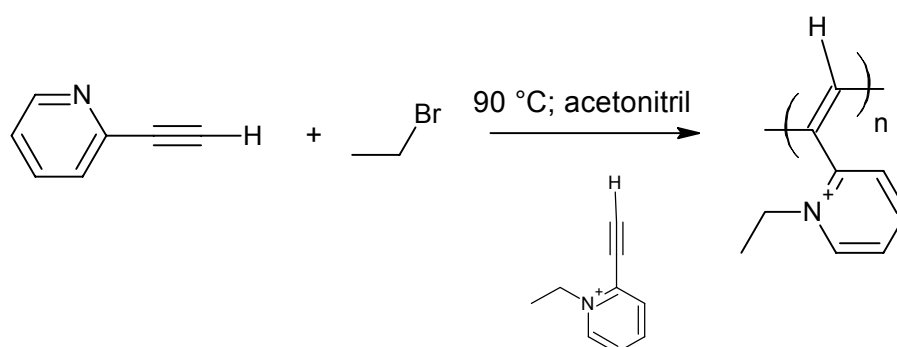


Schéma 4.13 Kvarternizace 2-ethynylpyridinu ethylbromidem.

4.3.2.2 Polymerizace Grubbs-Hoveydovým katalyzátorem druhé generace

Jako druhý způsob přípravy polymerů byl zvolen systém katalyzovaný Grubbs-Hoveydovým katalyzátorem druhé generace. Jedná se o katalyzátor s katalogovým číslem RC-303 firmy ZANNAN PHARMA, který nám byl zapůjčen Dr. Balcarem. Polymerizovány byly monomery **M1** - **M5**.

Polymerizace byly prováděny podle postupu popsáným v kapitole 4.3.1.2. **Příprava polymerizace Grubbs-Hoveydovým katalyzátorem druhé generace - obecný postup.** Produkty reakcí nebyly chromatograficky čištěny. Reálné výtěžky jsou diskutovány v kapitole Výsledky a diskuse.

Polymerizace 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu (M1) Grubbs-Hoveydovým katalyzátorem druhé generace

Polymerizace 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu (Schéma 4.14) byla prováděna třikrát. Pozorován byl vliv doby reakce a vliv koncentrace monomeru v reakční směsi na produkt polymerizace (Tab. 4.14). Tyto tři reakce jsou značeny jako **A**, **B** a **C**.

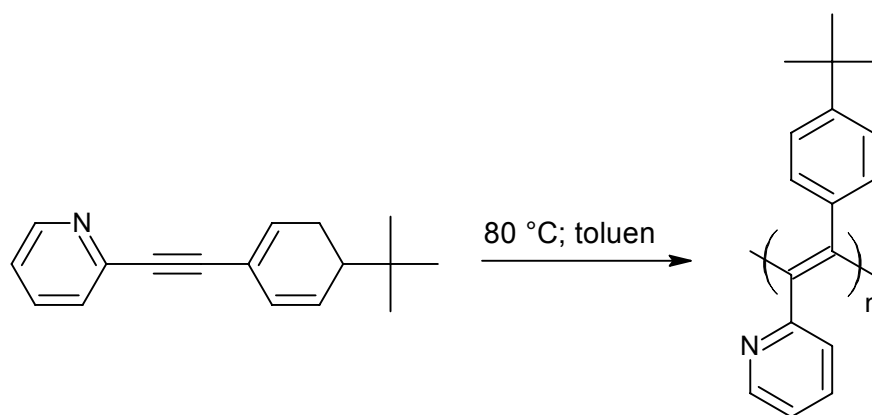


Schéma 4.14 Polymerizace 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu Grubbs-Hoveydovým katalyzátorem druhé generace.

Do polymerizační reakce **A** bylo nasazeno 150 mg monomeru a 18 mg (4 mol %) Grubbs-Hoveydova katalyzátoru druhé generace. Jako rozpouštědlo byly použity **2,00** ml toluenu. Reakce probíhala při 80 °C po dobu **24** hodin. Do polymerizační reakce **B** bylo nasazeno 150 mg 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu a 18 mg (4 mol %) Grubbs-Hoveydova katalyzátoru druhé generace. Jako rozpouštědlo byly použity **2,00** ml toluenu. Reakce probíhala při 80 °C po dobu **96** hodin. Do polymerizační reakce **C** bylo nasazeno 150 mg monomeru a 18 mg (4 mol %) Grubbs-Hoveydova katalyzátoru druhé generace. Jako rozpouštědlo bylo použito **0,50** ml toluenu. Reakce probíhala při 80 °C po dobu **24** hodin. Ve všech případech byl získán tmavě hnědý produkt. Výtěžky jednotlivých reakcí jsou uvedeny v Tab. 4.2.

Tab. 4.1 Reakční podmínky polymerizace 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu Grubbs-Hoveydovým katalyzátorem druhé generace.

Reakce	Doba reakce (hodin)	Koncentrace monomeru (mol/l)
A	24	0.3
B	96	0.3
C	24	1,2

Tab. 4.2 Výtěžky polymerizací 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu Grubbs-Hoveydovým katalyzátorem druhé generace.

Reakce	Výtěžek (mg)	Výtěžek (%) ^a
A	34	23
B	50	33
C	115	76

Pozn. ^a Produkty nebyly chromatograficky čištěny.

Polymerizace 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu (M2) Grubbs-Hoveydovým katalyzátorem druhé generace

Do polymerizační reakce 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu (Schéma 4.15) bylo nasazeno 150 mg monomeru a 18 mg (4 mol %) Grubbs-Hoveydoва katalyzátoru druhé generace. Jako rozpouštědlo byly použity 2,00 ml toluenu. Reakce probíhala při 80 °C po dobu 24 hodin. Bylo získáno 135 mg hnědé pevné látky, což činí 90 % teoretického výtěžku.

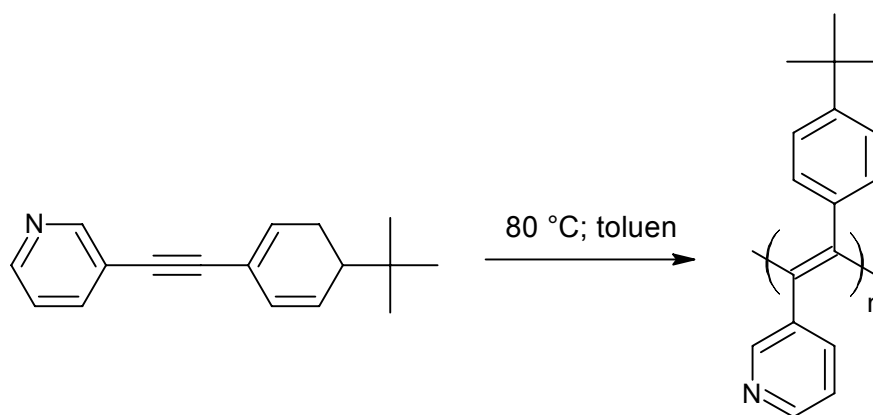


Schéma 4.15 Polymerizace 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu Grubbs-Hoveydovým katalyzátorem druhé generace.

Polymerizace bis(pyridin-2-yl)ethynu (M3) Grubbs-Hoveydovým katalyzátorem druhé generace

Do polymerizační reakce bis(pyridin-2-yl)ethynu (Schéma 4.16) bylo nasazeno 122 mg monomeru a 19 mg (4 mol %) Grubbs-Hoveyda katalyzátoru druhé generace. Jako rozpouštědlo byly použity 2,00 ml toluenu. Reakce probíhala při 80 °C po dobu 24 hodin. Reakcí bylo získáno 87 mg černé pevné látky, což činí 71 % teoretického výtěžku.

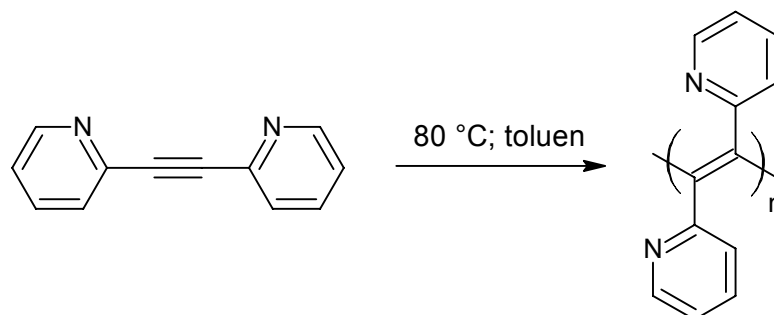


Schéma 4.16 Polymerizace bis(pyridin-2-yl)ethynu Grubbs-Hoveydovým katalyzátorem druhé generace.

Polymerizace 2-(hex-1-yn-1-yl)pyridinu (M4) Grubbs-Hoveydovým katalyzátorem druhé generace

Do polymerizační reakce 2-(hex-1-yn-1-yl)pyridinu (Schéma 4.17) bylo nasazeno 0,150 ml monomeru a 26 mg (4 mol %) katalyzátoru Grubbs-Hoveyda druhé generace. Jako rozpouštědlo byly použity 2,00 ml toluenu. Reakce probíhala při 80 °C po dobu 24 hodin. Reakcí byla získána černá kapalina o hmotnosti 95 mg, což činí 65 % teoretického výtěžku.

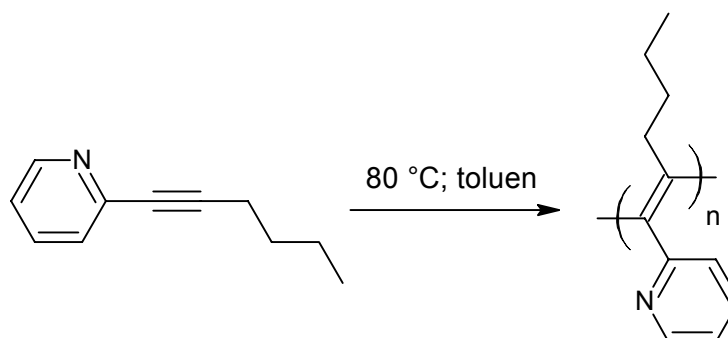


Schéma 4.17 Polymerizace 2-(hex-1-yn-1-yl)pyridinu Grubbs-Hoveydovým katalyzátorem druhé generace.

Polymerizace 2-ethynylpyridinu (M5) Grubbs-Hoveydovým katalyzátorem druhé generace

Do polymerizační reakce 2-ethynylpyridinu (Schéma 4.18) bylo nasazeno 0,07 ml monomeru a 19 mg (4 mol %) Grubbs-Hoveydova katalyzátoru druhé generace. Jako rozpouštědlo byl použit 1 ml toluenu. Reakce probíhala při 80 °C po dobu 24 hodin. Reakcí bylo získáno 54 mg černé pevné látky, což činí 78 % teoretického výtěžku.

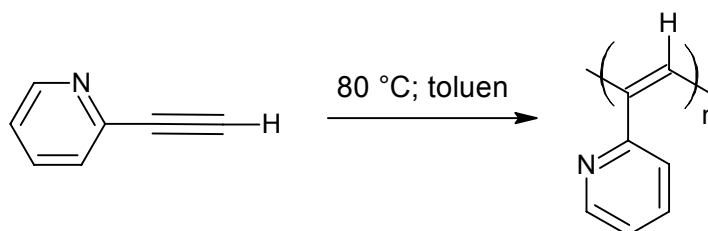


Schéma 4.18 Polymerizace 2-ethynylpyridinu Grubbs-Hoveydovým katalyzátorem druhé generace.

4.3.2.3 Polymerizace katalytickým systémem TaCl₅/Bu₄Sn

Polymerizace katalytickým systémem TaCl₅/Bu₄Sn byly prováděny na monomerech **M2**, **M3**, **M6** a **M7** podle postupu popsaného v kapitole 4.3.1.3. **Příprava polymerizace pomocí katalytického systému TaCl₅/Bu₄Sn - obecný postup.**

Polymerizace 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu (M2) katalytickým systémem TaCl₅/Bu₄Sn

Do polymerizační reakce 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu (Schéma 4.19) bylo nasazeno 100 mg monomeru, 5 mg katalyzátoru TaCl₅ a 0,005 ml ko-katalyzátoru Bu₄Sn. Katalytický systém byl úspěšně aktivován a smíchán s monomerem. Reakce probíhala v 5 ml toluenu. Po 24 hodinách byla reakce terminována, k vysrážení polymeru však nedošlo. Za účelem zvýšení iontové síly byl do roztoku přidán LiCl, ale ani poté však k vysrážení polymeru nedošlo.

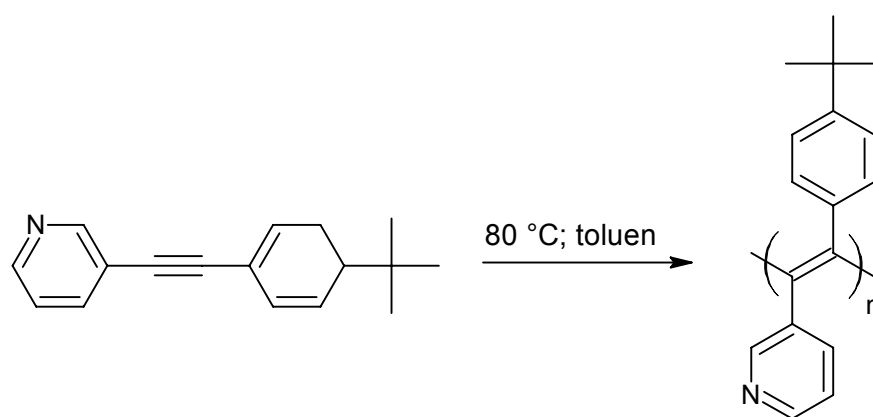


Schéma 4.19 Polymerizace 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu katalytickým systémem TaCl₅/Bu₄Sn.

Polymerizace bis(pyridin-2-yl)ethynu (M3) katalytickým systémem TaCl₅/Bu₄Sn

Do polymerizace bis(pyridin-2-yl)ethynu (Schéma 4.20) bylo nasazeno 100 mg monomeru, 5 mg katalyzátoru TaCl₅ a 0,005 ml ko-katalyzátoru Bu₄Sn. Reakce probíhala v 5 ml předestilovaného toluenu. Katalytický systém byl úspěšně aktivován a smíchán s monomerem. Po 24 hodinách byla reakce terminována, ale k vysrážení polymeru však nedošlo. I v tomto případě byl za účelem zvýšení iontové síly přidán do směsi LiCl, ale také neúspěšně.

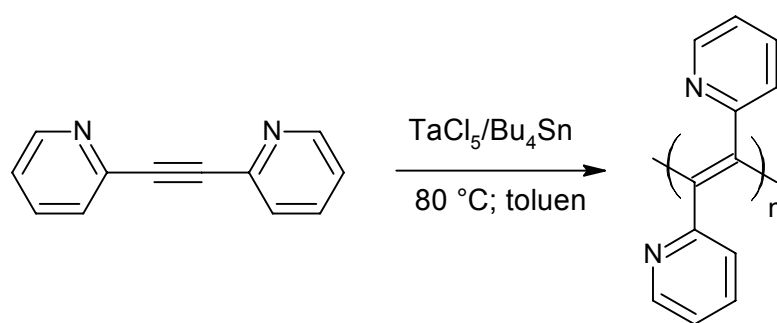


Schéma 4.20 Polymerizace 2 bis(pyridin-2-yl)ethynu katalytickým systémem TaCl₅/Bu₄Sn.

**Polymerizace [*t*-butyl(difeny)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl]etynyl}fenyl}etheru (M6)
katalytickým systémem TaCl₅/Bu₄Sn**

Do polymerizace [*t*-butyl(difeny)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl]etynyl}fenyl}etheru (Schéma 4.21) bylo nasazeno 410 mg monomeru, 15 mg katalyzátoru TaCl₅ a 0,012 ml ko-katalyzátoru Bu₄Sn. Katalytický systém byl úspěšně aktivován a smíchán s rozpuštěným monomerem. Reakce probíhala v 6 ml předestilovaného toluenu po dobu 24 hodin.

Za účelem získání čistšího produktu, byl polymer po zpracování znovu rozpuštěn v THF a vysrážen v nadbytku methanolu. Poté byl přefiltrován přes fritu a znovu sušen ve vakuu (cca 2 týdny) do konstantní hmotnosti. Produktem polymerizace bylo 310 mg pevné, žluté látky, což činilo 75 % teoretického výtěžku.

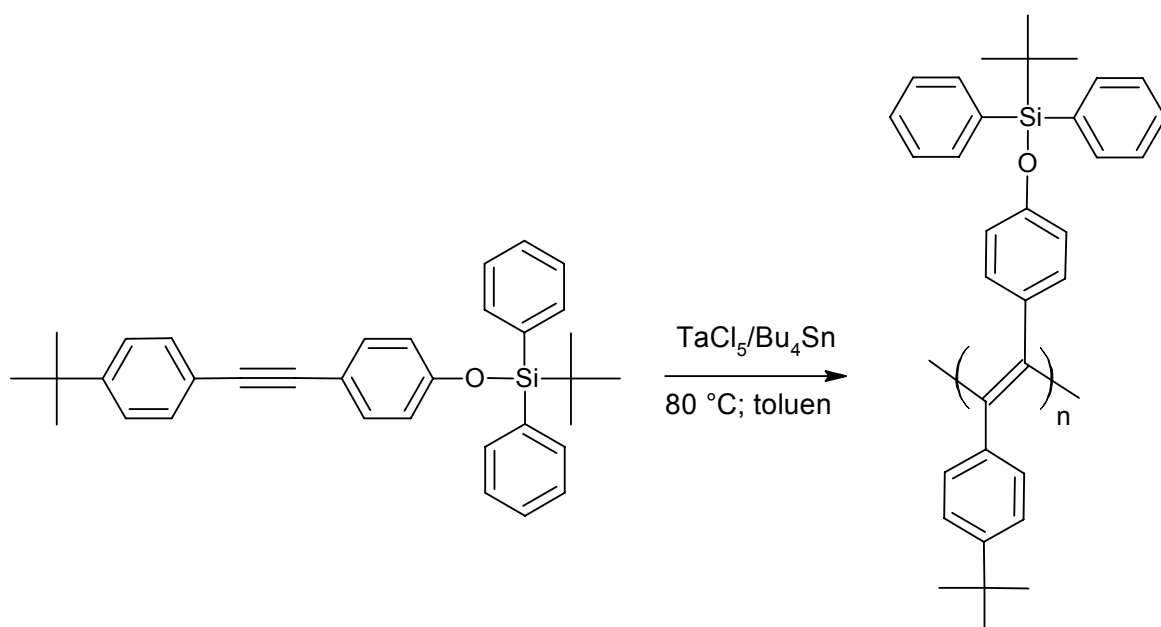


Schéma 4.21 Polymerizace [*t*-butyl(difeny)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl]etynyl}fenyl}etheru katalytickým systémem TaCl₅/Bu₄Sn.

**Polymerizace [tris(isopropyl)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl]etynyl}fenyl}etheru (M7)
katalytickým systémem TaCl₅/Bu₄Sn**

Do polymerizace [tris(isopropyl)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl]etynyl}fenyl}etheru (Schéma 4.22) bylo nasazeno 510 mg monomeru, 17 mg katalyzátoru TaCl₅ a 0,014 ml ko-katalyzátoru Bu₄Sn. Katalytický systém byl úspěšně aktivován a smíchán s rozpuštěným monomerem. Reakce probíhala v 7 ml předestilovaného toluenu po dobu 24 hodin. Produkt byl za účelem

získání jeho nejčistší podoby rozpuštěn v THF, vysrážen v metanolu, přefiltrován přes fritu a sušen. Sušení probíhalo ve vakuu do konstantní hmotnosti polymeru (cca 2 týdny). Následná NMR analýza ukázala, že produkt stále obsahuje rezidua reakčního systému, a proto byl celý čistící cyklus opakován. Produktem reakce bylo 102 mg hnědožluté pevná látka, což činilo 20% teoretického výtěžku.

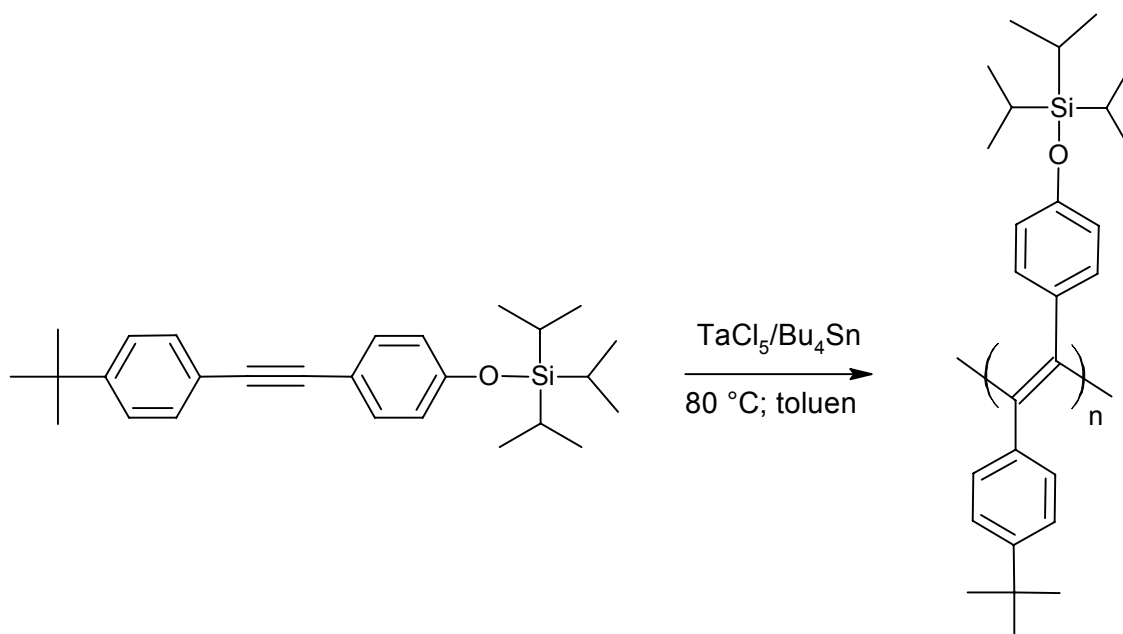


Schéma 4.22 Polymerizace [tris(isopropyl)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl)etynyl]fenyl} etheru katalytickým systémem $\text{TaCl}_5/\text{Bu}_4\text{Sn}$.

4.4 Použité instrumentální metody

GPC - Gel permeation chromatography (Size Exclusion Chromatography (SEC))

Molekulové hmotnosti připravených polymerů (oligomerů) byly stanoveny metodou GPC chromatografie na přístroji Hewlet Packard series 1100 vybavený diod array detektorem, který umožňuje online snímání UV/vis spekter. Jako mobilní fáze byl použit THF s průtokem 0,7 ml/min. Separace polymerů podle molekulové hmotnosti byla prováděna na soustavě GPC/SEC sériově zapojených kolon firmy VARIAN (Polymer Laboratories) MixedB, MixedC a MixedE. Zdánlivá molekulová hmotnost byla získána pomocí polystyrenové kalibrace, která byly získána skupinou dvanácti monodisperzních polystyrenových standardů v rozsahu molekulových hmotností $M_p = 300 - 2\,000\,000$. Kalibrační závislost byla proložena kubickou kalibrační křivkou. Chromatografická data byla zpracována SEC chromatografickým softwarem Clarity od firmy Dataapex.

Nukleární magnetická rezonance (NMR)

^1H NMR a ^{13}C NMR spektra byla měřena na přístroji Varian Unity INOVA 400 a Varian NMR System 300. Vzorky byly měřeny v deuterovaných rozpouštědlech CDCl_3 DMSO - d_6 . Získaná spektra byla zpracována programem MestReC.

Infračervená (IR) spektroskopie a spektroskopie Ramanova rozptylu

IR spektra pevných vzorků byla měřena na přístroji Nicolet Magna 760 vybaveným IR mikroskopem Olympus Chem Inspektor. Vzorky byly ředěny v KBr a měřeny metodou DRIFTu. Ramanova spektra byla měřena na přístroji Thermo Scientific DXR Raman Microscope při vlnové délce 780 nm.

UV/vis spektroskopie

UV/vis spektra byla měřena na spektroskopu Shimadzu UV-2401 PC v roztoku THF. Měření bylo prováděné v rozsahu 220 - 700 nm. Vyhodnocení bylo provedeno v programu UVProbe.

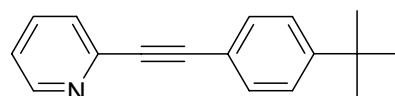
Měření bodu tání

Měření bodu tání pevných monomerů bylo prováděné na přístroji Büchi Meeting Point B-545.

5 Výsledky a diskuse

5.1 Monomery

Monomery připravené za využití Sonogashira couplingu byly charakterizovány pomocí metod NMR, IR a UV/vis spektroskopie. U pevných vzorků byl dále měřen i bod tání.



2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridin (M1)

M1: bílá, krystalická látka; **bod tání:** 72,4 °C.

NMR spektrum:

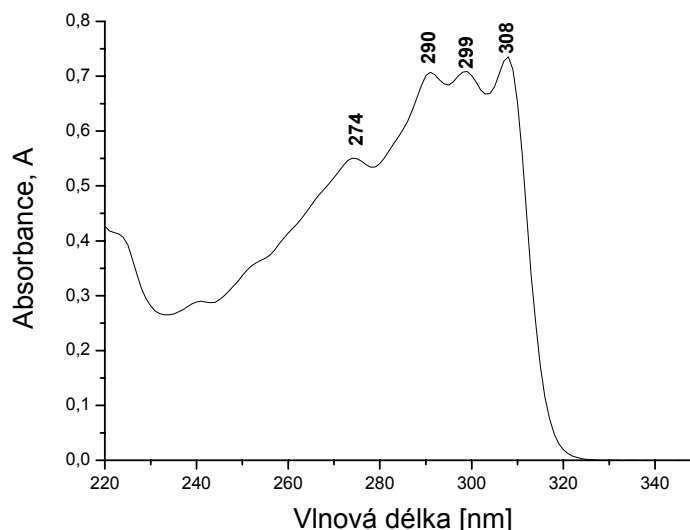
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 1,10 s (9H_{*t*-Bu}); 6, 53 d (2H_{pyridin}); 7,35-7,39 m (4H_{aroma}); 7,69 d (2H_{pyridin}).

¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 31,1 (*t*-butyl); 34,8 (*t*-butyl); 87,9, 89,6 (trojná vazba); 119,1; 122,5; 126,3 (aroma); 127,1; 131,7 (aroma); 136,1; 143,5; 149,8; 152,3.

UV/vis spektrum viz Obr. 5.1.

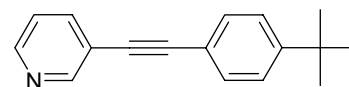
IR spektrum viz Obr 5.4.

Po vyčištění bylo získáno 0,43 g bílé krystalické látky, což činilo 9 % teoretického výtěžku. Během čištění vzorku byla prováděna optimalizace sloupcové preparativní chromatografie, následkem čehož byl pravděpodobně způsoben nízký výtěžek. Při dalších reakcích byl místo katalyzátoru tetrakis(trifenylfosfin)-palladium(0) použit bis(trifenylfosfin)-palladium(II)-chlorid který se při těchto reakcích jevil jako vhodnější. V IR spektru je zřetelný pás 2224 cm⁻¹, který odpovídá disubstituované trojně vazbě. Dále je možné pozorovat shluk pásů ve spektrální oblasti 3051 - 2865 cm⁻¹, který dokazuje přítomnost *t*-butylfenylu (Obr. 5.4) [68] [69]. NMR spektrum vypovídá o vysoké čistotě získaného produktu a lze v něm identifikovat *t*-butyl (¹³C NMR: 31,1 ppm, 34,8 ppm), trojnou vazbu (¹³C NMR: 87,9 ppm, 89,6 ppm) i uhlíky aromatického kruhu (¹³C NMR: 126,3 ppm, 131,7 ppm). Monomer 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridin nevykazuje absorbanci ve viditelné oblasti.



Obr. 5.1 UV/vis spektrum 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu, THF, koncentrace 0,006 mg/ml.

3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridin (M2)



M2: žlutohnědá pevná látka, **bod tání:** 62,0 °C.

NMR spektrum:

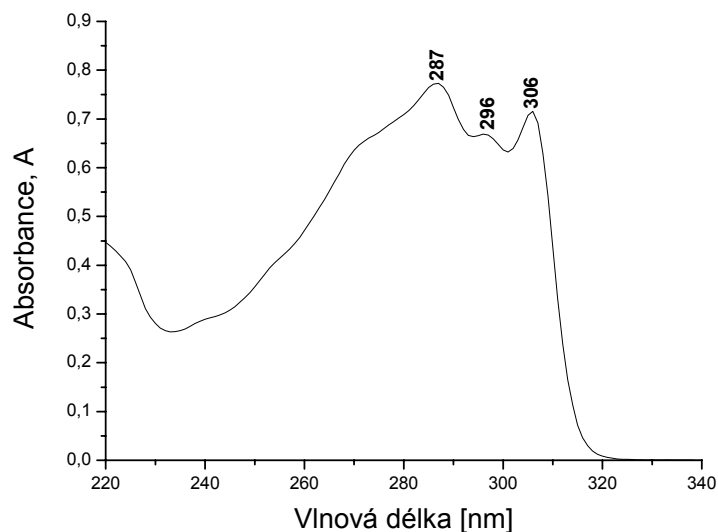
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)): 1,31 ($9\text{H}_{t\text{-butyl}}$); 7,24-7,26 ($1\text{H}_{\text{pyridin}}$); 7,36-7,38 (2H_{aroma}); 7,45-7,47 (2H_{aroma}); 7,76-7,79 ($1\text{H}_{\text{pyridin}}$); 8,50-8,52 ($1\text{H}_{\text{pyridin}}$); 8,73-8,74 ($1\text{H}_{\text{pyridin}}$).

^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)): 31,1 (*t*-butyl); 34,8 (*t*-butyl); 85,3; 93,9 (trojná vazba); 94,0 (trojná vazba); 119,5; 120,7; 122,9 (pyridin); 125,4 (aroma); 131,4 (aroma); 138,5 (pyridin); 148,4 (pyridin); 152,3 (pyridin).

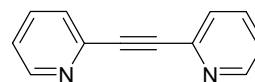
UV/vis spektrum viz Obr. 5.2.

IR spektrum viz Obr. 5.4.

Po vyčištění bylo získáno 2,01 g hnědožluté látky, což činilo 43 % teoretického výtěžku. V IR spektru je patrný pás 2219 cm^{-1} , který odpovídá trojné vazbě [68]. Dále je možné ze shluku pásů kolem 2961 cm^{-1} usuzovat na přítomnost *t*-butylfenylu a pyridinového jádra (Obr. 5.4) [69]. Z NMR spekter lze určit signál *t*-butylu (^{13}C NMR: 31,1 ppm, 34,8 ppm), trojnou vazbu (^{13}C NMR: 85,3 ppm, 93,9 ppm) a uhlíků aromatického kruhu (^{13}C NMR: 125,4 ppm, 131,4 ppm). Jak je patrné z Obr. 5.2 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridin nevykazuje absorpenci ve viditelné oblasti.



Obr. 5.2 UV/vis spektrum 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu, THF, koncentrace 0,009 mg/ml.



bis(pyridin-2-yl)ethyn (M3)

M3: žlutohnědá krystalická látka, **bod tání:** 70,0°C

NMR spektrum:

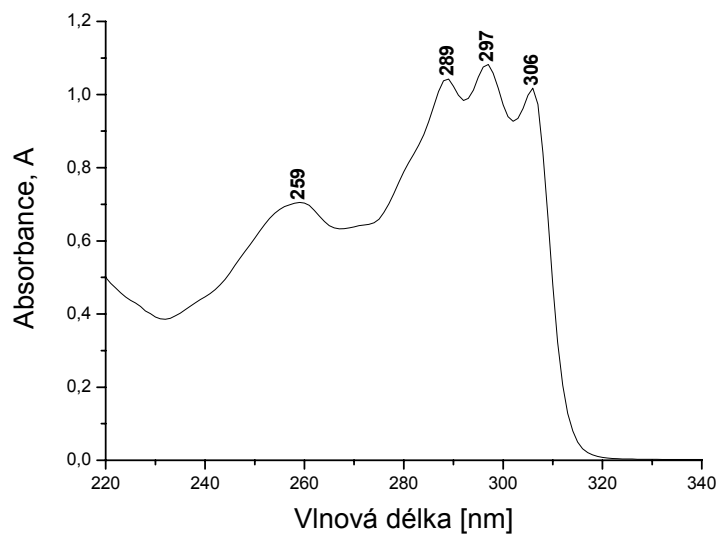
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 7,28-7,33 m; 7,63-7,66 m; 7,70-7,35 m; 7,66 d.

¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 87,8 (trojná vazba); 123,3; 127,7; 136,2; 142,6; 150,1.

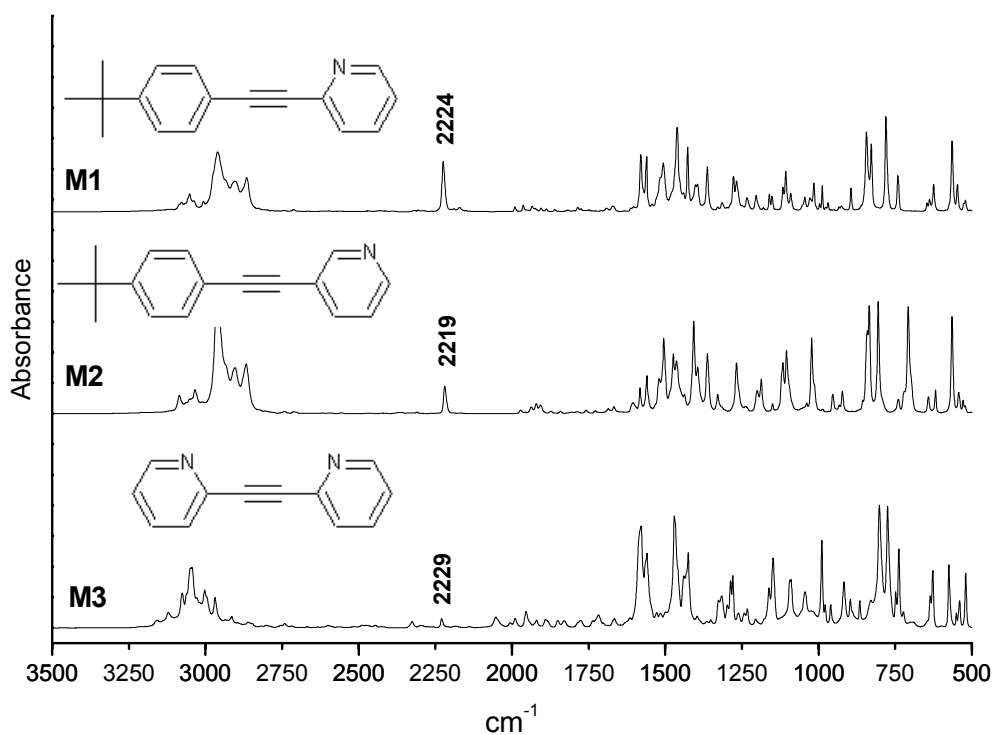
UV/vis spektrum viz Obr. 5.3.

IR spektrum viz Obr. 5.4.

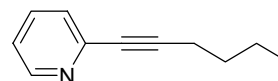
Po vyčištění bylo získáno 0,83 g žlutohnědé krystalické látky, což odpovídalo 46 % teoretického výtěžku. V IR spektru se objevuje slabý pás 2229 cm⁻¹, který charakterizuje trojnou vazbu. Přítomnost pyridinového kruhu pak potvrzují pásy 1470 cm⁻¹, 1579 cm⁻¹ a pásy ve spektrální oblasti 2968 - 3121 cm⁻¹ [68] [69] (Obr. 5.4). O symetrii struktury monomeru vypovídá jediný signál 87,8 ppm náležící trojně vazbě v ¹³C NMR spektru. Na základě UV/vis spektra uvedeného na Obr. 5.3 lze soudit, že bis(pyridin-2-yl)ethyn nevykazuje absorpenci ve viditelné oblasti.



Obr. 5.3 UV/vis spektrum bis(pyridin-2-yl)ethynu, THF, koncentrace 0,009 mg/ml.



Obr. 5.4 IR spektra (DRIFT, KBr) 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu (M1), 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu (M2) a bis(pyridin-2-yl)ethynu (M3).



2-(hex-1-yn-1-yl)pyridin (M4)

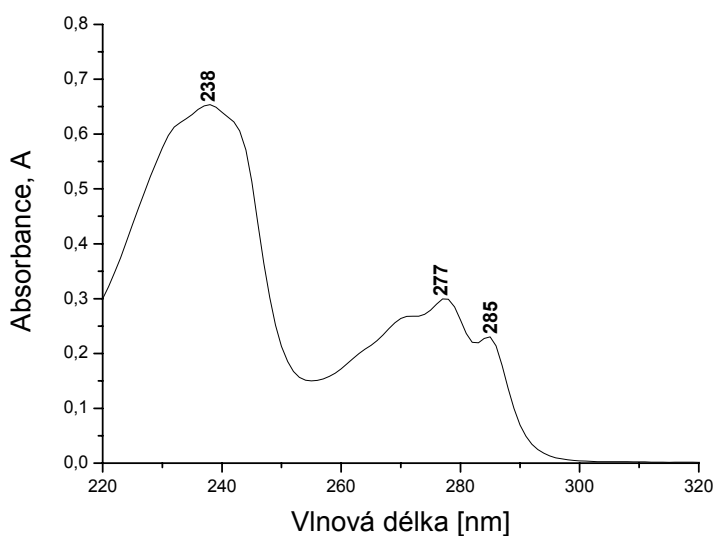
M4: žlutohnědá kapalina, **hustota:** 0,91 g/ml

NMR spektrum:

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)): 0,93 s (3H_{alkyl}); 1,47 d (1H_{alkyl}); 1,59 d (1H_{alkyl}); 2,43 s (2H , C_{alkyl}); 7,16 s; 7,25 s; 7,35 d; 7,59 t; 8,52s.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)): 13,5; 19,0; 22,0; 30,4; 33,9 80,24 (trojná vazba); 91,3 (trojná vazba); 104,1; 107,5; 122,2; 126,8; 136,1; 144,0 149,6.

UV/vis spektrum viz Obr. 5.5.

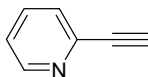


Obr. 5.5 UV/vis spektrum 2-(hex-1-yn-1-yl)pyridinu, THF, koncentrace 0,009 mg/ml.

Couplingem bylo získáno 0,61 g žlutohnědé kapaliny, což činilo 42 % teoretického výtěžku. Následně byla stanovena hustota látky $\rho = 0,91$ g/ml.

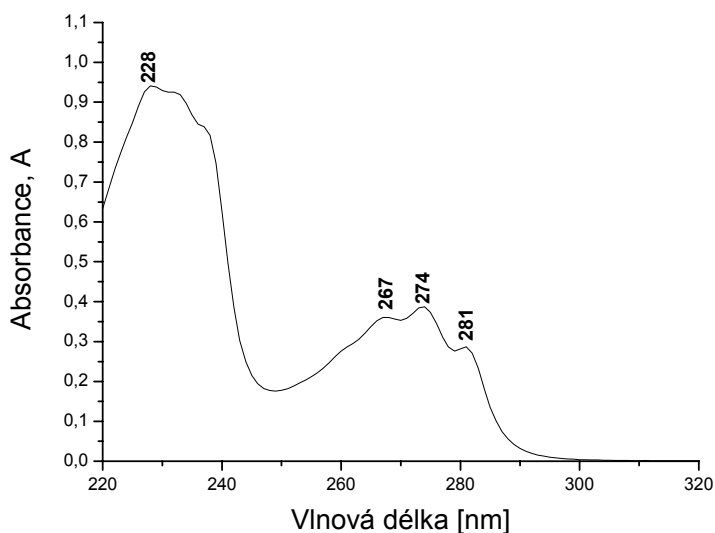
Strukturu monomeru lze vyčíst z NMR spekter, ve kterých lze interpretovat alkylovou skupinu i signály trojné vazby. Dále tato spektra vypovídají o vysoké čistotě získaného monomeru. Na Obr. 5.5 je uvedeno UV/vis spektrum 2-(hex-1-yn-1-yl)pyridinu, ze kterého je zřejmé, že monomer neabsorbuje ve viditelné oblasti.

2-ethynylpyridin (M5)



M5: čirá kapalina

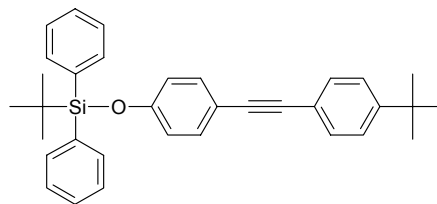
UV/vis spektrum viz Obr. 5.6.



Obr. 5.6 UV/vis spektrum 2-ethynylpyridinu, THF, koncentrace 0,009 mg/ml.

Podle Obr. 5.6 nevykazuje monomer M5 absorbanci ve viditelné oblasti.

[*t*-butyl(difeny)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl]etynyl}fenyl}ether (M6)



M6: tmavě žlutá krystalická látka, **bod tání:** 106,9 °C

NMR spektrum:

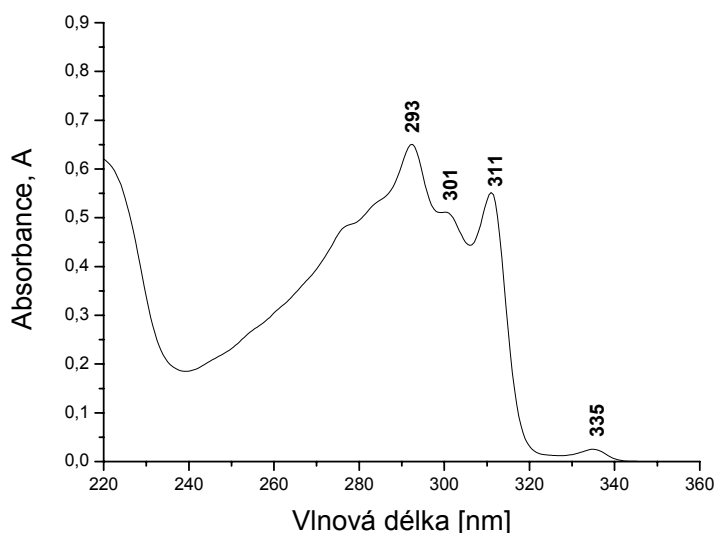
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)): 1,08 s ($9\text{H}_{t\text{-Bu(Si)}}$); 1,29 s ($9\text{H}_{t\text{-Bu}}$); 6,70 d; 7,23 d; 7,31-7,43 m; 7,70 d.

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)): 19,4 (*t*-butyl Si); 26,4 (*t*-butyl Si); 31,2 (*t*-butyl); 34,7 (*t*-butyl); 88,2 (trojná vazba); 88,6 (trojná vazba); 116,0; 119,8; 125,2; 127,0; 130,0; 131,1; 132,7; 135,5; 151,1; 155,7.

UV/vis spektrum viz Obr. 5.7.

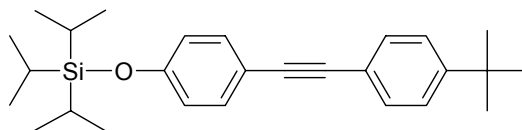
IR spektrum viz Obr. 5.9.

Po vyčištění vzorku bylo získáno 1,97 g tmavě žluté krystalické látky, což činilo 53 % teoretického výtěžku. V IR spektru se objevuje slabý pás 2214 cm^{-1} , který odpovídá trojné vazbě. Pás 2965 cm^{-1} pak charakterizuje *t*-butylfenyl (Obr. 5.9) [68] [69]. V ^{13}C NMR spektru lze vyčíst signál náležející *t*-butylu navázanému na atom křemíku (19,4 ppm, 26,4 ppm) a *t*-butylu navázanému na fenylu (31,2 ppm, 34,7 ppm). Z UV/vis spektra uvedeného na Obr. 5.7 je zřejmé, že monomer nevykazuje absorbanci ve viditelné oblasti.



Obr. 5.7 UV/vis spektrum $[t\text{-butyl(diphenyl)silyl}]\{4\text{-}[4\text{-}t\text{-butylphenyl]etynyl}\text{fenyl}\}$ etheru, THF, koncentrace 0,008 mg/ml.

[tris(isopropyl)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl]etynyl}fenyl}ether (M7)



M7: žlutá pevná látka, **bod tání:** $46,7\text{ }^{\circ}\text{C}$.

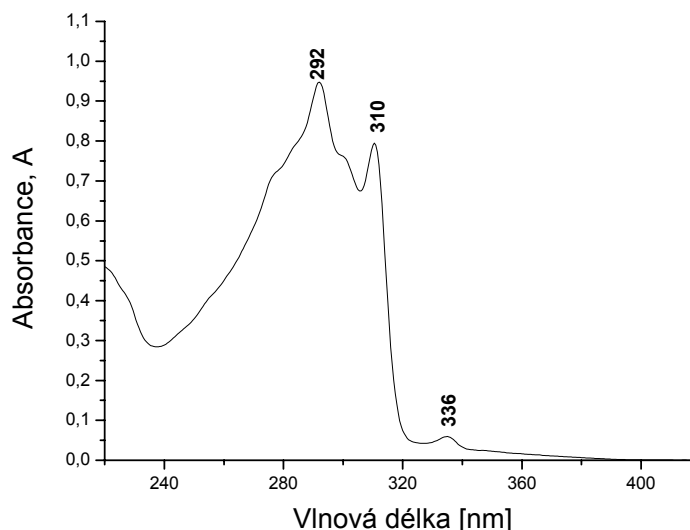
NMR spektrum:

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)): 0,83-0,90 m (3H, $\text{C}_{i\text{-propyl}}$); 1,05-1,11 m (18H, $\text{C}_{i\text{-propyl}}$); 1,32 s (9H, $\text{C}_{t\text{-butyl}}$); 6,84 d (2H, C_{aroma}); 7,25 s (2H, C_{aroma}); 7,34-7,44 m (4H, C_{aroma}).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ (ppm)): 12,6 (*i*-propyl); 17,8 (*i*-propyl); 31,2 (*t*-butyl); 34,7; 88,2 (trojná vazba); 88,7 (trojná vazba); 115,9; 119,9; 125,2; 131,2; 132,9; 151,1; 156,2.

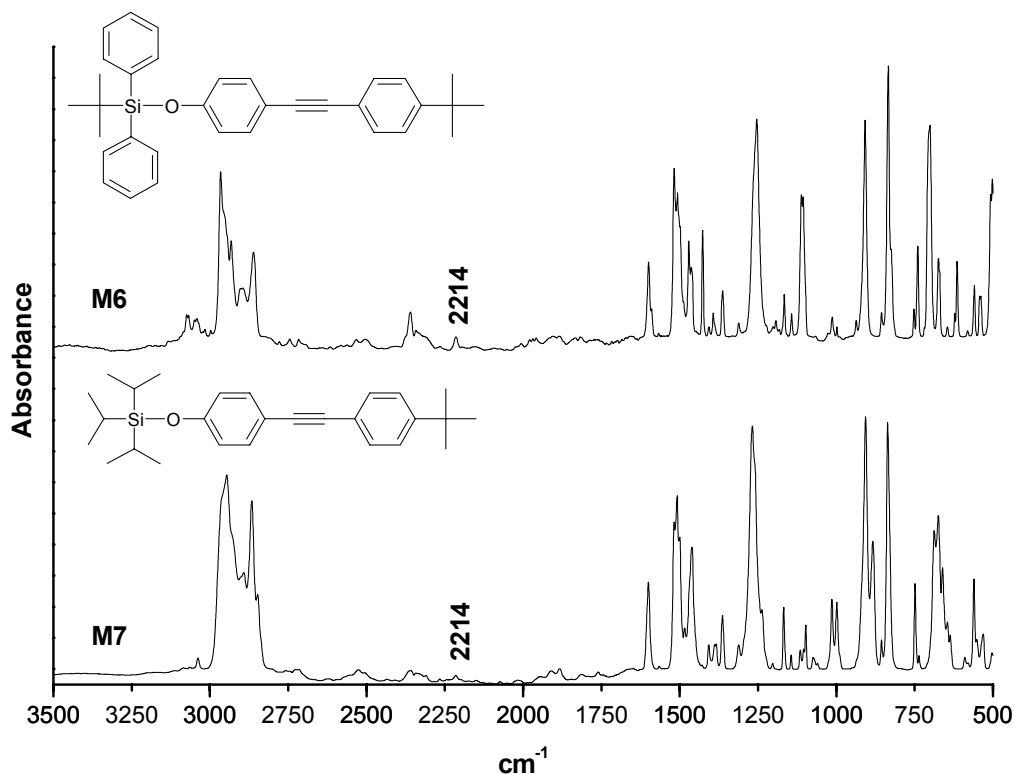
UV/vis spektrum viz Obr. 5.8.

IR spektrum viz Obr. 5.9.



Obr. 5.8 UV/vis spektrum [tris(isopropyl)silyl]{4-[4-*t*-butylphenyl]etynyl}fenu, THF, koncentrace 0,013 mg/ml.

Po vyčištění bylo získáno 1,86 g tmavě žluté pevné látky, což činilo 72 % teoretického výtěžku. V IR spektru je skoro neznatelný pás 2214 cm^{-1} , který odpovídá trojné vazbě, pás 2946 cm^{-1} pak potvrzuje přítomnost *t*-butylfenu (Obr. 5.9) [68] [69]. NMR spektrum odráží vysokou čistotu získaného produktu. Patrný je také signál v ^{13}C NMR odpovídající *i*-propylu (12,6 ppm, 17,8 ppm), *t*-butylu (31,2 ppm, 34,7 ppm) a trojné vazbě (88,2 ppm, 88,7 ppm). Na Obr. 5.8 je uvedeno UV/vis spektrum monomeru, ze kterého je patrné, že látka nevykazuje absorpční ve viditelné oblasti. Tento produkt nebyl v literatuře nalezen a tudíž se pravděpodobně jedná novou nepopsanou látku.



Obr. 5.9 IR spektrum (DRIFT, KBr) monomerů [*t*-butyl(difeny)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl]etynyl}fenyl}etheru (M6) a [tris(isopropyl)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl]etynyl}fenyl}etheru (M7).

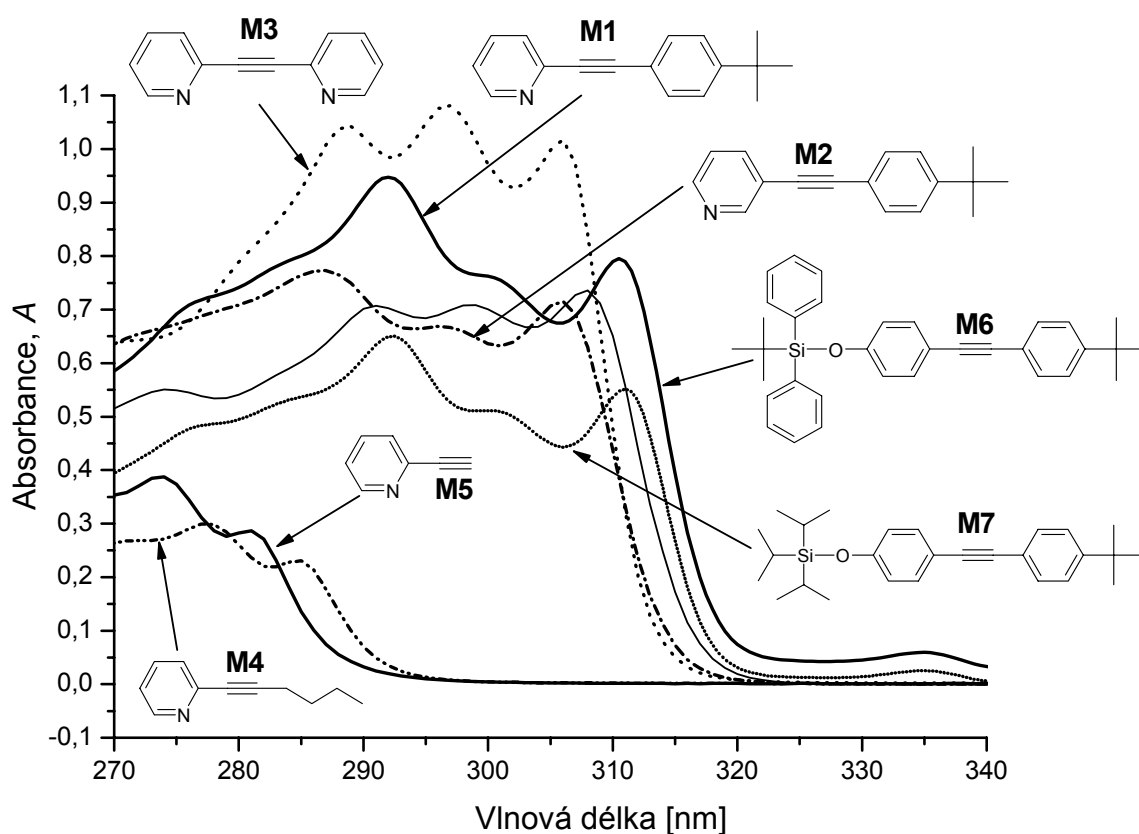
5.1.1 Souhrn syntézy monomerů

Bylo připraveno 6 disubstituovaných monomerů odvozených od acetylenu. S nejnižším výtěžkem byl připraven **M1**, naopak nejvyššího výtěžku bylo dosaženo při syntéze **M7**, jehož hodnota dosáhla 72 % (Tab. 5.1). Na Obr. 5.10 můžeme vidět porovnání absorpčních hran jednotlivých monomerů. U monomerů **M4** a **M5** je hrana nejnižší, a to u hodnoty 285 nm. U ostatních monomerů, nesoucích dvě aromatická jádra, dosahuje absorpční hrana 320 nm. Všechny připravené monomery vykazují vysokou čistotu.

Tab. 5.1 Přehled výtěžků jednotlivých monomerů.

Monomer	Název	Výtěžek (g)	Výtěžek (%)
M1	2-[(4- <i>tert</i> -butylfenyl)ethynyl]pyridin	0,43	9
M2	3-[(4- <i>tert</i> -butylfenyl)ethynyl]pyridin	2,01	43
M3	bis(pyridin-2-yl)ethyn	0,83	46
M4	2-(hex-1-yn-1-yl)pyridin	0,61	42
M5	2-ethynylpyridin ^a	a	a
M6	[<i>t</i> -butyl(difenyl)silyl]{4-[4- <i>t</i> -butylfenyl)etynyl]fenyl}ether	1,97	53
M7	[tris(isopropyl)silyl]{4-[4- <i>t</i> -butylfenyl)etynyl]fenyl}ether	1,86	72

^a Monomer byl zakoupen od firmy Aldrich



Obr. 5.10 Porovnání absorpčních hran monomerů **M1** - **M7** v UV/vis spektru.

5.2 Kvarternizace

Kvarternizační polymerizací byly polymerizovány monomery **M1** - **M5**, tedy monomery nesoucí pyridinový kruh navázaný na acetylen. Právě dusíkový atom hraje hlavní roli při kvarternizační polymerizaci, jelikož na něm dochází ke vzniku kvarterní amoniové soli, která mění elektronovou hustotu trojné vazby. Kvarternizace všech monomerů byly prováděny dvakrát. V reakcích označených **A** byl poměr monomeru a kvarternizačního činidla (ethylbromid) 1:1. V reakcích označených **B** byl poměr monomeru a kvarternizačního činidla (ethylbromid) 2:1.

Produkty kvarternizačních polymerizací byly charakterizovány metodami NMR, IR a UV/vis spektroskopie. U kvarternizací, kde je uvedeno více časových údajů, byla tato spektra měřena vždy na produktu s nejdelší reakční dobou.

V pracích, ze kterých bylo čerpáno, byly relativní molekulové hmotnosti získaných iontových polymerů stanovovány viskozimetricky. Vzhledem k tomu, že naše laboratoř není vybavena vhodným viskozimetrem, byly relativní molekulové hmotnosti produktů určovány pomocí metody GPC. Iontové polymery se však nemusí v námi použitých kolonách chovat stejným způsobem jako je tomu v případě kalibračních standardů (PS). Vlivem náboje na amoniové soli může totiž docházet k upřednostňování jiných než lipofilních reakcí analytu s kolonou, což může mít za následek klamnou charakteristiku získaných produktů.

Produkty kvarternizačních reakcí nebyly chromatograficky děleny. Výtěžky reakcí tedy nebylo možné získat gravimetricky. Diskutované hodnoty výtěžků jsou určeny ze získaných dat (NMR, IR, UV/vis, spekter a GPC).

Kvarternizace 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu (**M1**) ethylbromidem

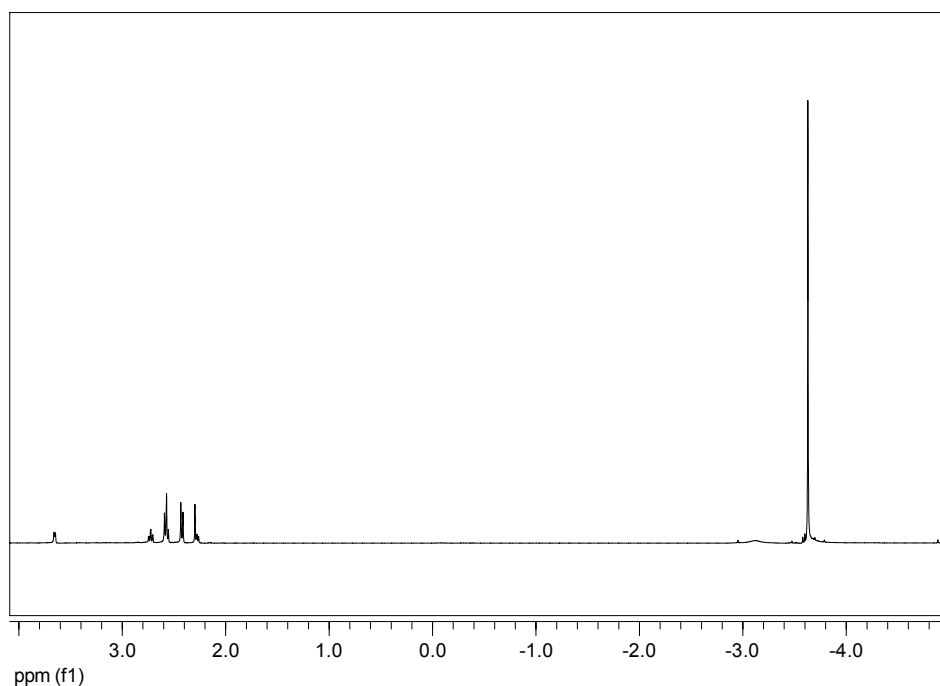
(**A**) 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridin

Kvarternizace (**A**) 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu byla po 24 hodinách samovolně zastavena jelikož došlo ke ztuhnutí reakční směsi. Výsledkem reakce byla tmavě zelená pevná látka.

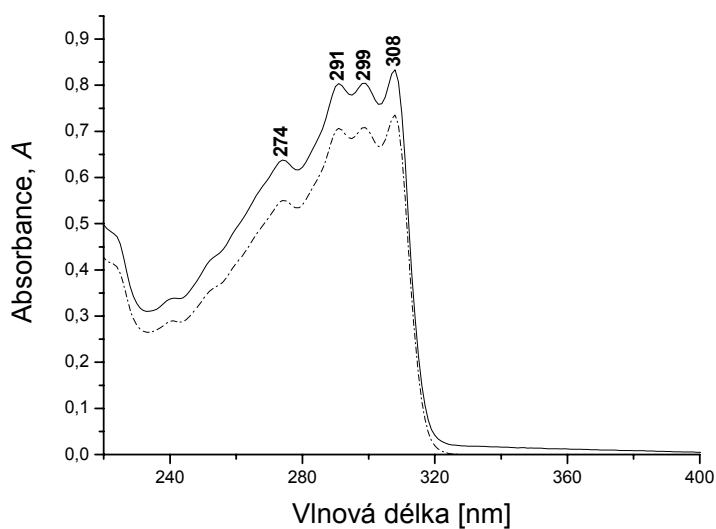
NMR spektrum viz Obr. 5.11.

UV/vis spektrum viz Obr. 5.12.

IR spektrum viz Obr. 5.14.



Obr. 5.11 ^1H NMR spektrum produktu kvarternizace **(A)** 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu, (400 MHz, CDCl_3).



Obr. 5.12 UV/vis spektrum produktu kvarternizace **(A)** 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu, THF, 0,006 mg/ml (plná), a monomeru 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu, THF, 0,006 mg/ml (přerušovaná).

Podle GPC analýzy obsahuje vzniklý produkt převážně monomer. V chromatogramu se vyskytuje kromě signálu monomeru ještě jeden signál, ale ani ten se nenachází

v kalibrované oblasti. Důvodem je pravděpodobně nekompatibilita získaného produktu s kolonami GPC. Podle pozice druhého signálu s nižším retenčním časem se lze domnívat, že se jedná o částečně zpolymerizovaný monomer. ^1H NMR spektrum však přítomnost oligomeru v získaném produktu nepotvrzuje.

V IR spektru je pás 2224 cm^{-1} odpovídající trojně vazbě [68] velmi intenzivní a je tedy vysoce pravděpodobné, že je v produktu obsažen převážně monomer (Obr. 5.14). Porovnáním UV/vis spektra produktu se spektrem odpovídajícího monomeru (Obr. 5.13) je zřejmé, že nedošlo ani k posunu absorpční hrany do viditelné oblasti ani ke změně absorpčních maxim, což znamená, že k polymerizaci nedošlo.

(B) 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridin

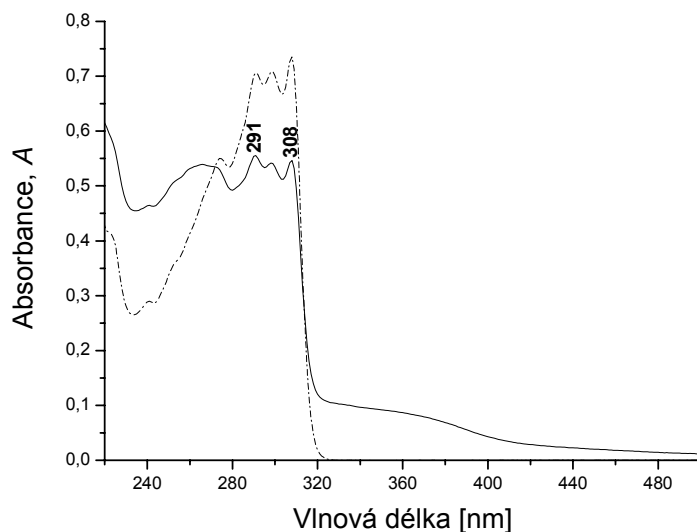
Z reakční směsi byly odebrány vzorky na GPC analýzu po 1, 2, 6 a 14 dnech. Stejně jako v případě kvarternizace (A) 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu došlo po 14 dnech k ztuhnutí reakční směsi. Výsledkem reakce byla hnědá pevná látka.

UV/vis spektrum: viz Obr. 5.13.

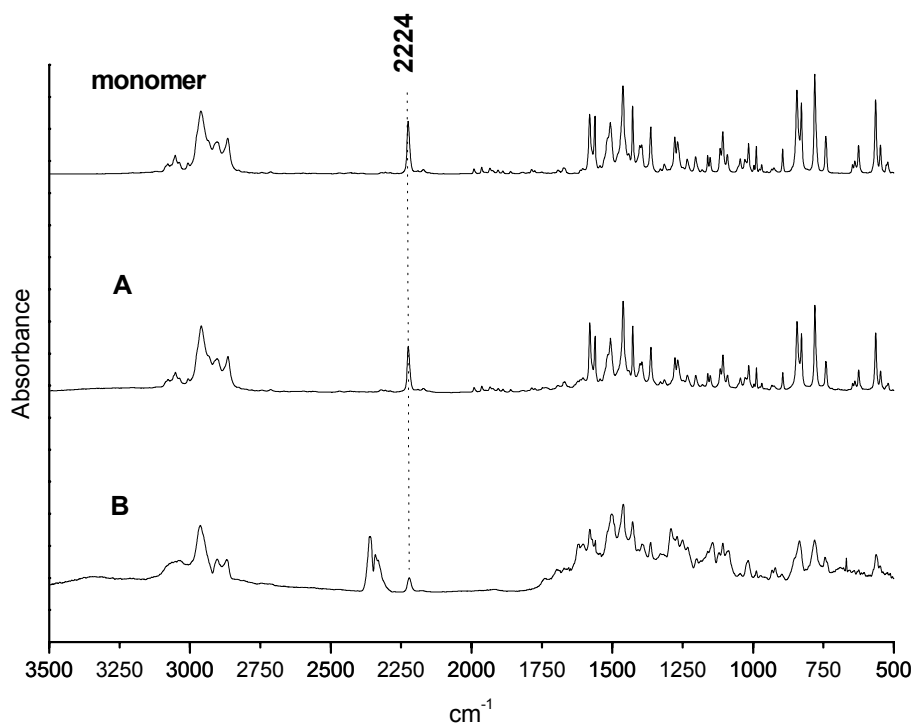
IR spektrum viz Obr. 5.14.

GPC analýzou získaného produktu byla prokázána přítomnost jak monomeru tak i oligomeru. Z GPC spektra byl patrný nárůst oligomerních jednotek s časem, nedocházelo však k prodlužování oligomerních řetězců, ale pouze k vyšší konverzi.

Podle získaných dat probíhá reakce nejrychleji během prvních 48 hodin, kdy je nárůst oligomerních jednotek nejvyšší. Tato skutečnost poukazuje na rychlou aktivaci monomerních jednotek. Následná polymerizace probíhá pomaleji a se snižující-se koncentrací aktivovaných monomerů její rychlost klesá. Získané oligomery se skládají z 6 - 8 monomerních jednotek. Výtěžek reakce dosahuje 10-20 %.



Obr. 5.13 UV/vis spektrum produktu kvarternizace **(B)** poly[2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridin]u, THF, 0,013 mg/ml (plná), a monomeru 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu, THF, 0,006 mg/ml (přerušovaná).



Obr. 5.14 IR spektra (DRIFT, KBr) monomeru (2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridin), produktu kvarternizace **(A)** (2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridin) a produktu kvarternizace **(B)** (2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridin).

V IR spektrech produktu kvarternizace **(B)** poly[2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridin]u je zřetelný široký pás ve spektrální oblasti 500 - 1700 cm^{-1} . Tento jev může být způsoben vzniklou konjugací dvojných vazeb. Dále je zde patrný pokles intenzity pásu 2220 cm^{-1} (vibrace trojné vazby) v porovnání se spektrem odpovídajícího monomeru, což poukazuje na úbytek monomerních jednotek ve vzorku (Obr. 5.14) [68] [69].

Změna byla pozorována i v UV/vis spektrech (Obr 5.13), kde došlo nejen k přesunu absorpčního maxima z 308 nm na 291 nm, ale i k posunu absorpční hrany směrem k viditelné oblasti. Právě posun absorpční hrany je přisuzován konjugaci dvojných vazeb v oligomeru.

V případě kvarternizační polymerizace 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu se jako vhodnější jeví poměr monomeru ku kvarternizačnímu činidlu 2:1, kdy byla přítomnost oligomeru potvrzena (reakce **B**). Skutečnou příčinou může ale být rychlé ztuhnutí reakční směsi kvarternizace **(A)** 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu a ne zvolený poměr reaktantů.

Kvarternizace 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu (M2) ethylbormidem

(A) 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridin

Reakční směs po 4 dnech ztuhla a tím byla reakce zastavena. Produktem byly bílo-černé krystaly. Zřejmě to však byla směs bílých krystalů monomerní kvarterní soli a tmavého produktu oligo(poly)merizace.

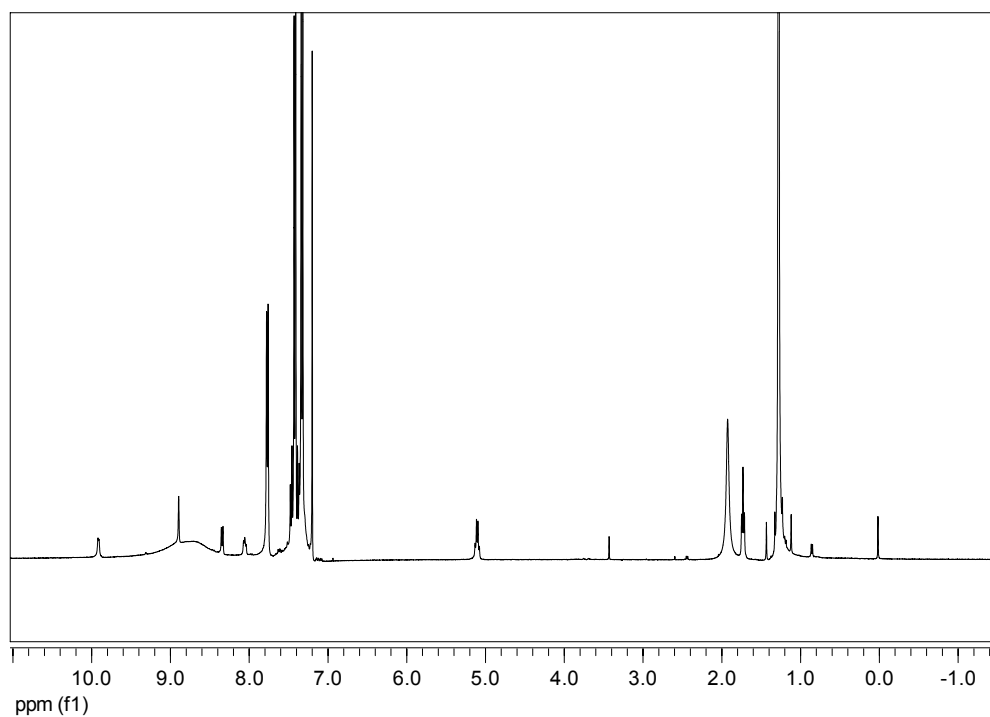
NMR spektrum viz Obr. 5.15.

UV/vis spektrum viz Obr. 5.16.

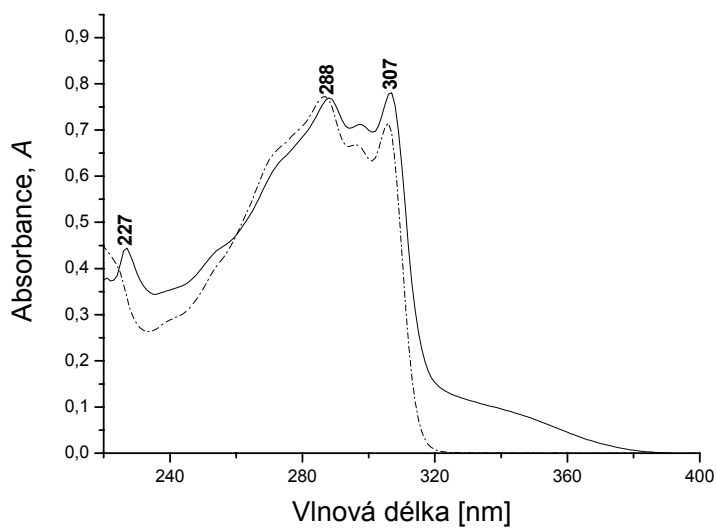
IR spektrum viz Obr. 5.19.

Podle GPC analýzy nebyla přítomnost oligomeru ve směsi potvrzena. Důvodem může být nekompatibilita kolon a monomeru. Snížení intenzity pásu 2216 cm^{-1} a vznik nízkého pásu 1600 cm^{-1} v porovnání se spektrem odpovídajícího monomeru poukazuje na částečný zánik trojných vazeb a vznik vazeb dvojných (Obr. 5.19) [68].

Částečný vznik oligomerů je patrný i z ^1H NMR spektra (Obr. 5.15), kde je možné pozorovat nízký signál v oblasti 8 - 9 ppm. Stejný závěr se dá vyvodit i z částečného posunutí absorpční hrany do k viditelné oblasti v UV/vis spektru (Obr. 5.16).



Obr. 5.15 ^1H NMR spektrum produktu kvarternizace **(A)** poly[3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridin]u, (400 MHz, CDCl_3 - DMSO-d_6).



Obr. 5.16 UV/vis spektrum produktu kvarternizace **(A)** poly[3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridin]u, THF, 0,009 mg/ml (plná), a monomeru 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu, THF, 0,009 mg/ml (přerušovaná).

(B) 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridin

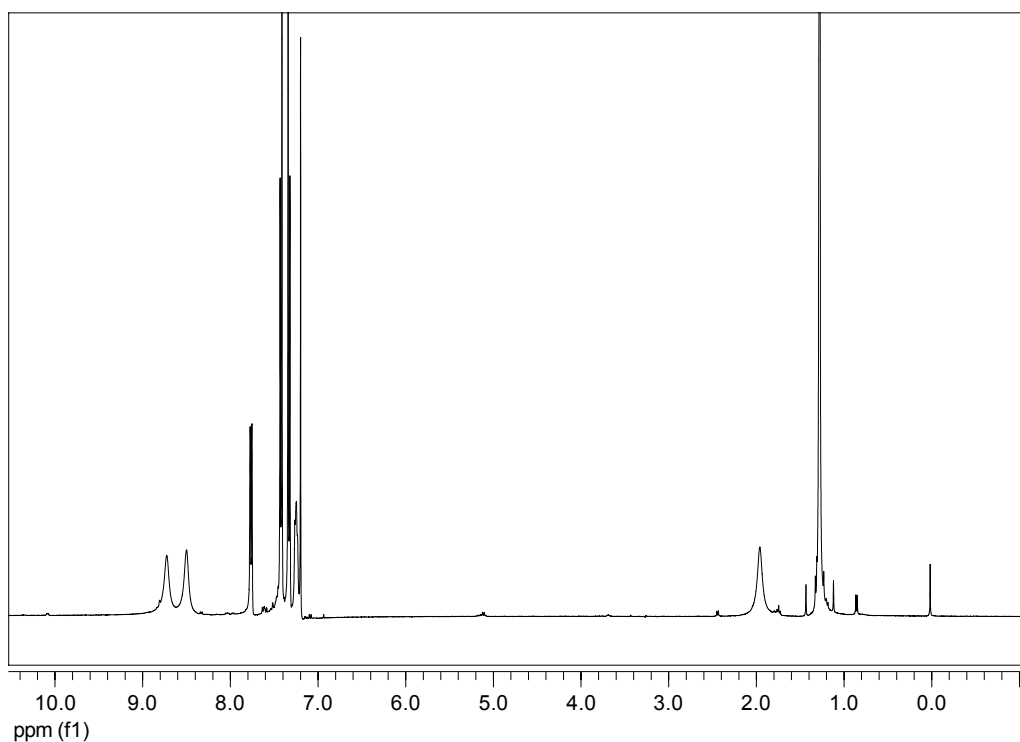
Reakční směs po 4 dnech ztuhla a tím byla reakce zastavena. Produktem byly bílo-oranžové krystaly. Stejně jako v případě reakce (A) 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu se jednalo o krystaly monomerní kvarterní soli a barevného produktu oligo(poly)merizace.

NMR spektrum viz Obr. 5.17.

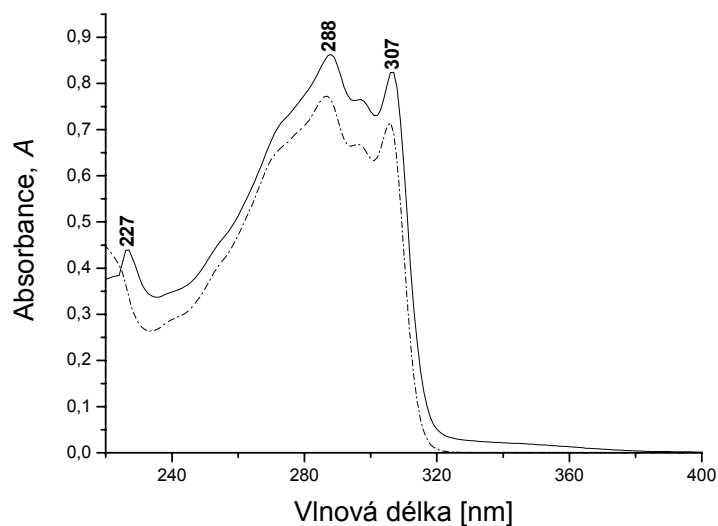
UV/vis spektrum viz Obr. 5.18.

IR spektrum viz Obr. 5.19.

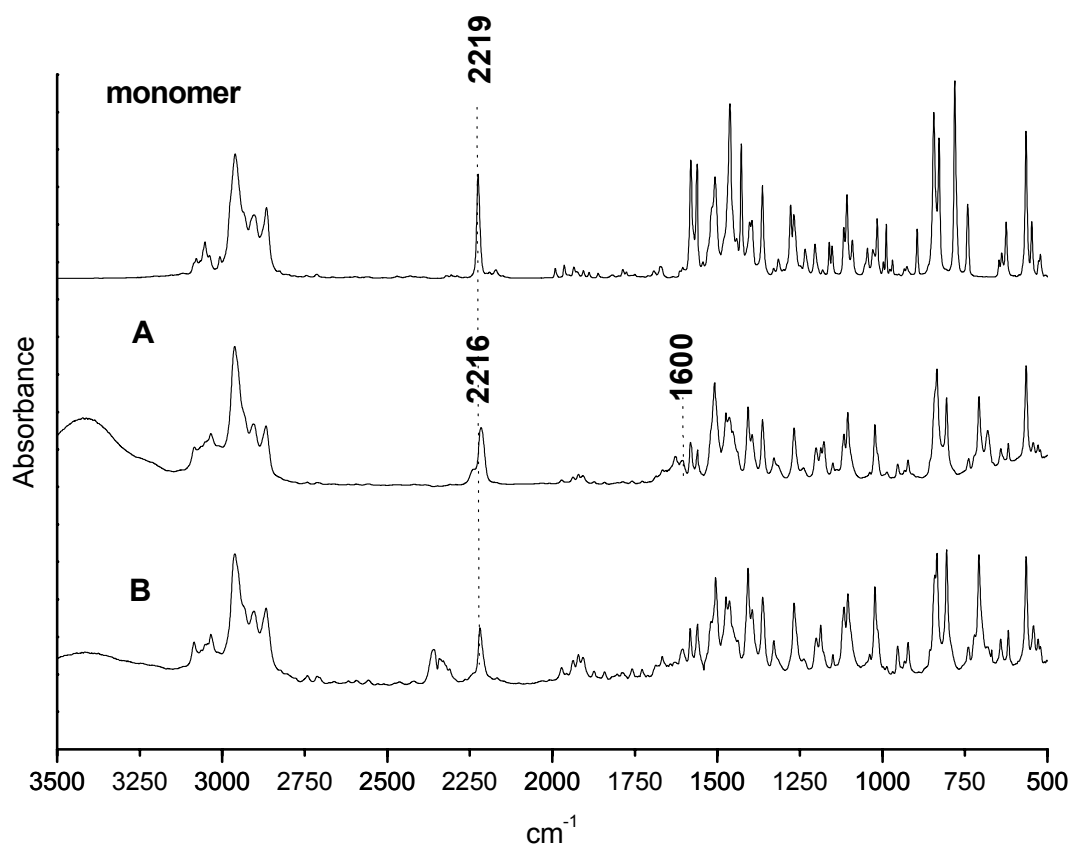
Podle získaných dat z GPC se jedná pouze o monomer. V tomto případě tedy k oligomerizaci nedošlo. Ani v UV/vis (Obr. 5.18) a IR (Obr. 5.19) spektrech nejsou známky konjugovaného systému dvojných vazeb.



Obr. 5.17 ¹H NMR spektrum produktu kvarternizace (B) 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu, (400 MHz, CDCl₃ - DMSO-*d*₆).



Obr. 5.18 UV/vis spektrum produktu kvarternizace **(B)** 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu, THF, 0,004 mg/ml (plná), a monomeru 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu, THF, 0,009 mg/ml (přerušovaná).



Obr. 5.19 IR spektra (DRIFT, KBr) monomeru (3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridin), produktu kvarternizace **(A)** 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu a produktu kvarternizace **(B)** 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu.

Částečná kvarternizace 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu proběhla jen v poměru monomeru a kvarternizačního činidla 1:1. I tak, se však jedná pouze o minimální konverzi, při které výtěžek reakce dosahuje 1 - 5 %. V případě polovičního množství kvarternizačního činidla reakce neproběhla.

Kvarternizace bis(pyridin-2-yl)ethynu (M3) ethylbromidem

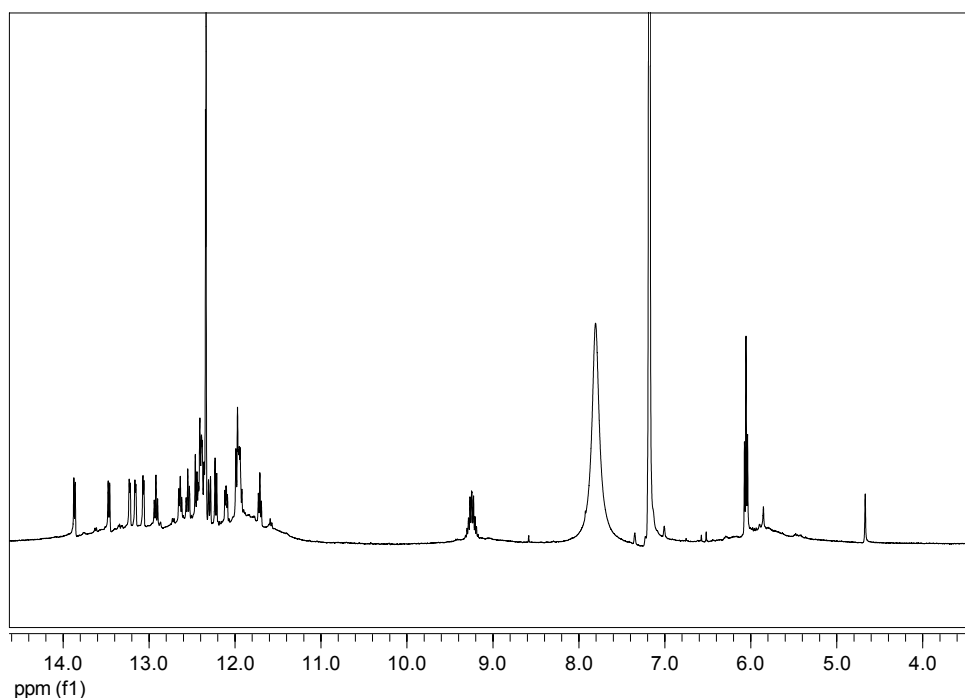
(A) bis(pyridin-2-yl)ethyn

Z reakční směsi byly odebírány vzorky na GPC analýzu po 1, 7, 14 a 21 dnech, poté došlo ke ztuhnutí reakční směsi. Produktem reakce byla hnědá pevná látka.

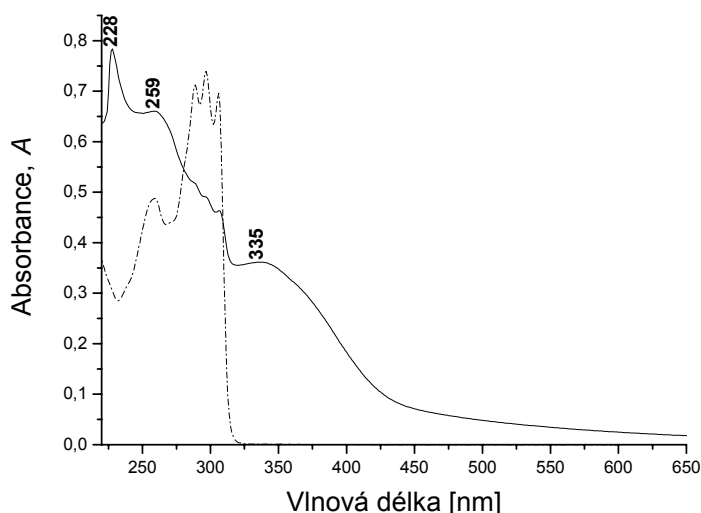
NMR spektrum viz Obr. 5.20.

UV/vis spektrum viz Obr. 5.21.

IR spektrum viz Obr. 5.24.



Obr. 5.20 ¹H NMR spektrum produktu kvarternizace (A) poly[bis(pyridin-2-yl)ethyn]u, (400 MHz, CDCl₃ - DMSO-d₆)



Obr. 5.21 UV/vis spektrum produktu kvarternizace **(A)** poly[bis(pyridin-2-yl)ethyn]u, THF, 0,013 mg/ml (plná), a monomeru bis(pyridin-2-yl)ethynu, THF, 0,006 mg/ml (přerušovaná).

Z GPC analýz po jednotlivých časových úsecích lze pozorovat pouze mírný nárůst konverze. Je však patrné, že reakce probíhala nejrychleji během prvních 24 hodin. V chromatogramu produktu je možné vyčíst dva signály odpovídající oligomerním jednotkám. Jeden ze signálů se ve chromatogramu jeví jako kladný a druhý jako záporný. Tento jev je pravděpodobně způsoben iontovými vlastnostmi vzniklého oligomeru. V IR spektrech je patrný úplný zánik pásu indikující trojnou vazbu. Dále pak pás 1623 cm^{-1} , který odpovídá vibraci dvojné vazby (Obr. 5.24) [68]. V ^1H NMR spektru (Obr. 5.20) je zjevný nízký obloukovitý signál (11 - 14 ppm), který naznačuje přítomnost oligomeru. V UV/vis spektrech dochází k výraznému posunu absorpční hrany do viditelné oblasti až k hodnotě 550 nm, což také indikuje přítomnost konjugovaného systému dvojných vazeb (Obr. 5.21). Patrný je i posun absorpčního maxima na 228 nm. I přesto, že zánik trojné vazby poukazuje na vysokou konverzi, může podle odhadů výtěžek oligomeru dosahovat 60 - 70 %.

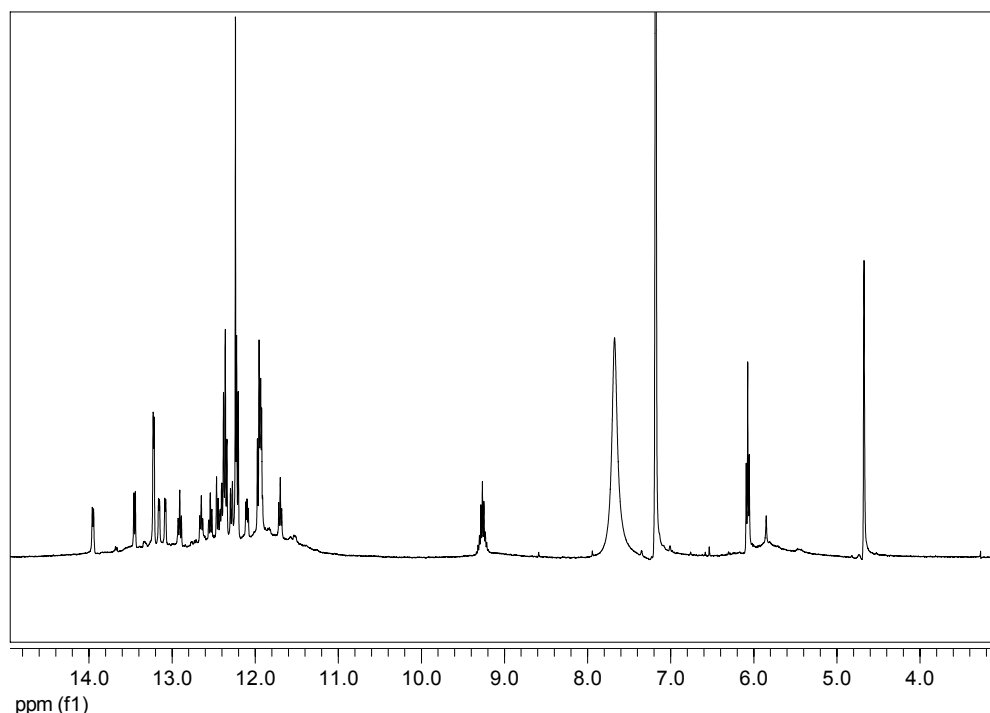
(B) bis(pyridin-2-yl)ethyn

Na GPC analýzu byly z reakční směsi odebírány vzorky po 1 a 7 dnech, poté došlo k její ztuhnutí. Výsledkem reakce byla hnědá pevná látka.

NMR spektrum viz Obr. 5.22.

UV/vis spektrum viz Obr. 5.23.

IR spektrum viz Obr. 5.24.

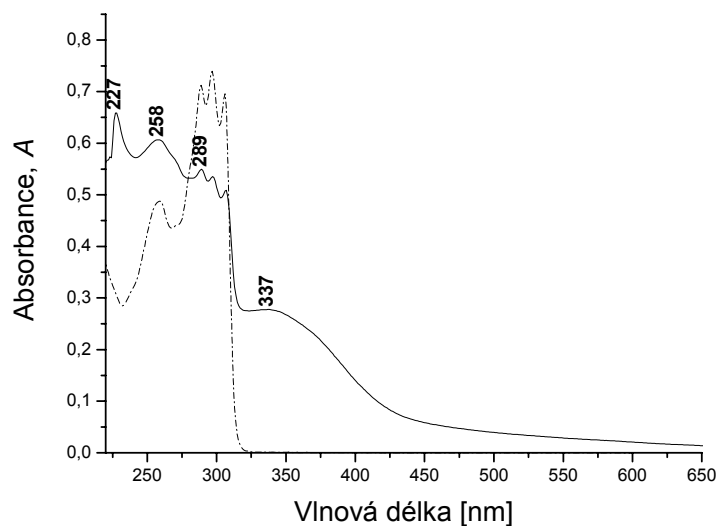


Obr. 5.22 ^1H NMR spektrum produktu kvarternizace **(B)** poly[bis(pyridin-2-yl)ethyn]u (400 MHz, CDCl_3 - DMSO-d_6).

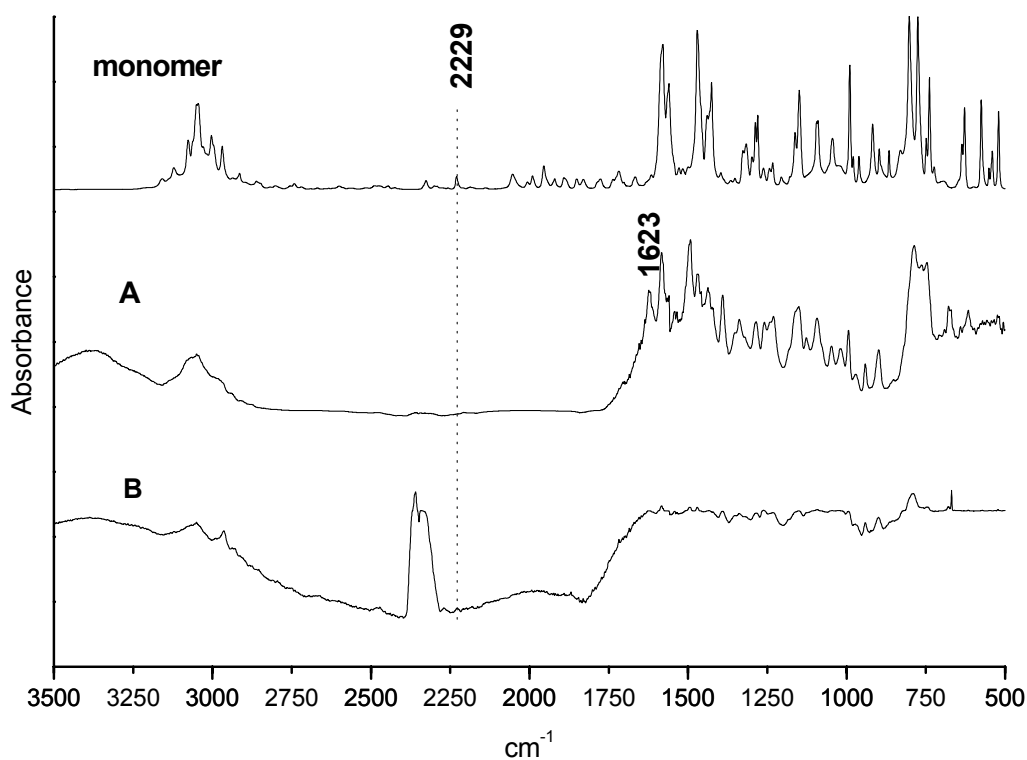
Na základě GPC analýzy lze vyvodit podobný závěr jako u kvarternizace **(A)** poly[bis(pyridin-2-yl)ethyn]u. IR spektra byla měřena při velmi nízké koncentraci, při které se projevil vliv pozadí. Jedná se například o pás 2359 cm^{-1} náležející vibraci CO_2 . I tak však lze ze spektra vyčíst slabý signál trojné vazby 2227 cm^{-1} , který indikuje přítomnost monomeru (Obr. 5.24) [68] [69]. Pásky oligomerů z IR spektra nejsou zřetelné. Stejně jako v případě **(A)** poly[bis(pyridin-2-yl)ethyn]u je ale možné přítomnost oligomeru indikovat z ^1H NMR spekter, kde je patrný nízký obloukovitý signál (11-14 ppm), který odpovídá konjugovanému systému (Obr. 5.22).

Ke stejnému závěru lze dojít i z UV/vis spektra (Obr. 5.23), ve kterém je absorpční hrana posunuta směrem do viditelné oblasti až k hodnotě 600 nm. Zároveň dochází k přesunu absorpčního maxima na hodnotu 227 nm.

I v tomto případě došlo ke vzniku oligomeru, konverze je ale nižší než v případě produktu kvarternizace **(A)** poly[bis(pyridin-2-yl)ethyn]u.



Obr. 5.23 UV/vis spektrum produktu kvarternizace (**B**) poly[bis(pyridin-2-yl)ethyn]u THF, 0,009 mg/ml (plná), a monomeru bis(pyridin-2-yl)ethyn, THF, 0,006 mg/ml (přerušovaná).



Obr. 5.24 IR spektra (DRIFT, KBr) monomeru bis(pyridin-2-yl)ethyn), produktu kvarternizace (**A**) poly[bis(pyridin-2-yl)ethyn]u a produktu kvarternizace (**B**) poly[bis(pyridin-2-yl)ethyn]u.

Kvarternizační polymerizace bis(pyridin-2-yl)ethynu proběhla úspěšně. Ze získaných dat lze předpokládat vysokou konverzi monomeru na oligomer. Molekulové hmotnosti získané metodou GPC jsou však v případě iontových polymerů diskutabilní. Vysoká konverze je pravděpodobně způsobena strukturou monomeru, který obsahuje dva pyridiny. Kvarternizační činidlo má v tomto případě vyšší pravděpodobnost navázání na monomer, než v případě monomerů s jedním pyridinem. Aktivace monomeru tedy probíhá snadněji. Navázání dvou aktivačních činidel není pravděpodobné kvůli mechanismu aktivace, při kterém dochází k přesunu elektronové hustoty v trojné vazbě.

Kvarternizace 2-(hex-1-yn-1-yl)pyridinu (M4) ethylbromidem

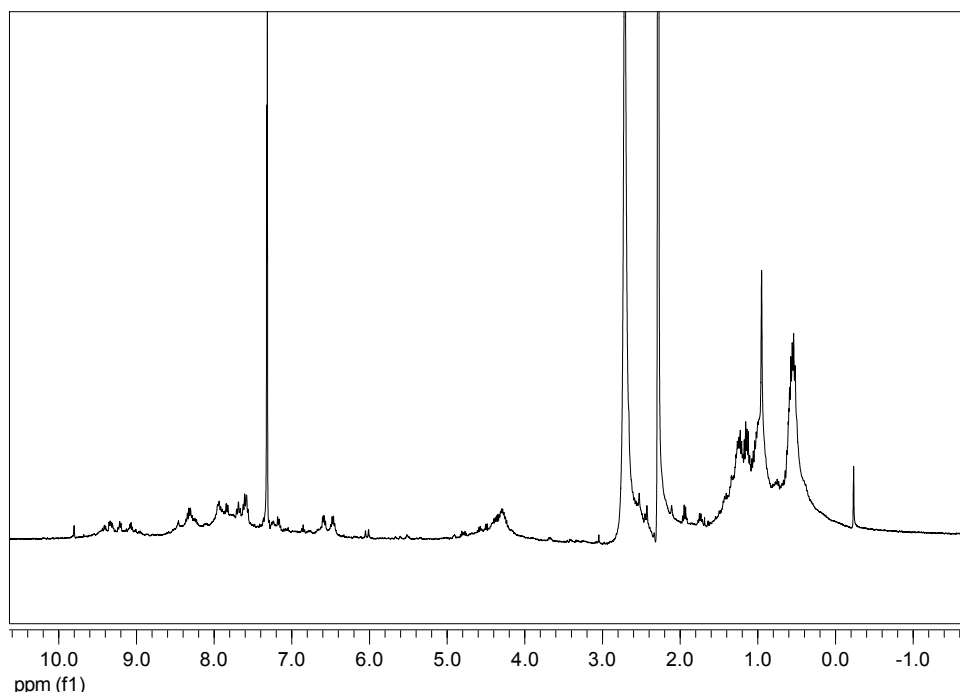
(A) 2-(hex-1-yn-1-yl)pyridin

Z reakční směsi byly odebírány vzorky na GPC analýzu po 5, 12, 19, 42 a 79 dnech. Po této době došlo ke ztuhnutí reakční směsi a kvarternizace byla zastavena. Reakcí vznikla tmavě hnědá pevné látka.

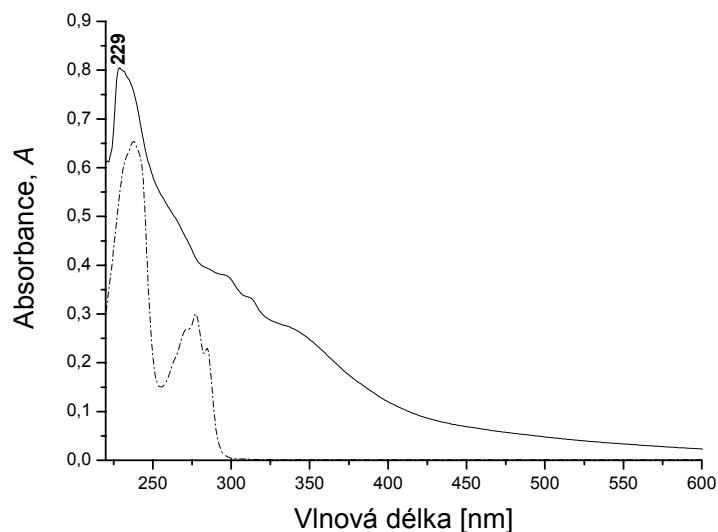
NMR spektrum viz Obr. 5.25.

UV/vis spektrum viz Obr. 5.26.

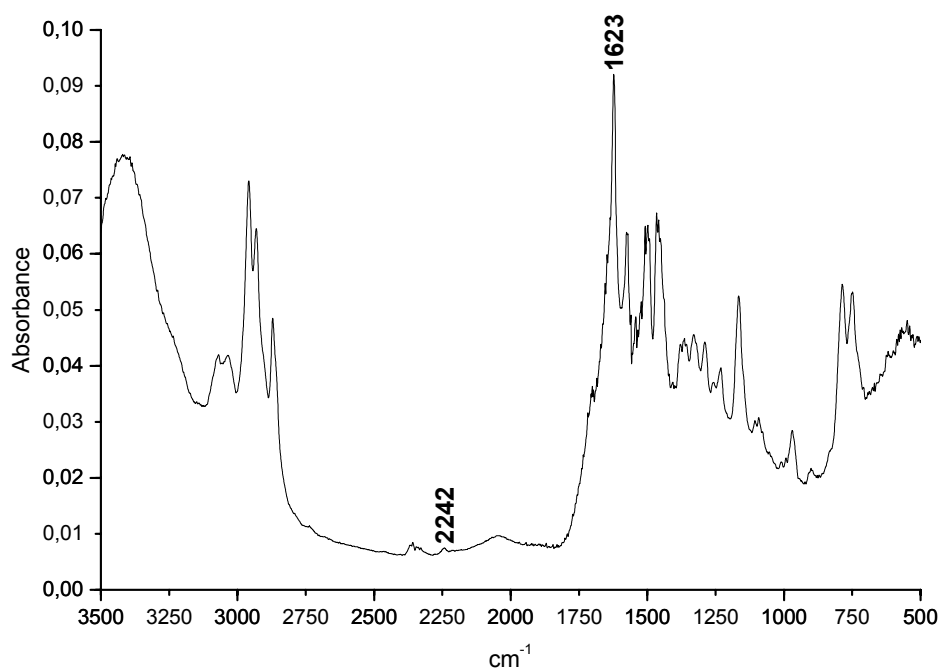
IR spektrum viz Obr. 5.27.



Obr. 5.25 ^1H NMR spektrum produktu kvarternizace **(A)** poly[2-(hex-1-yn-1-yl)pyridin]u, (400 MHz, CDCl_3).



Obr. 5.26 UV/vis spektrum produktu kvarternizace (**A**) poly[2-(hex-1-yn-1-yl)pyridin]u, THF, 0,013 mg/ml (plná), a monomeru 2-(hex-1-yn-1-yl)pyridin, THF, 0,009 mg/ml (přerušovaná).



Obr. 5.27 IR spektrum (DRIFT, KBr) produktu kvarternizace (**A**) poly[2-(hex-1-yn-1-yl)pyridin]u.

Podle GPC analýzy produkt obsahuje monomer i oligomer. Počet oligomerních jednotek v řetězci po 5, 12 a 19 dnech dosahuje jen několika jednotek (odhadem 3 - 4).

Během této doby dochází ke zvyšování konverze monomeru na oligomer, nedochází však k výraznému nárůstu molekulových hmotností. GPC analýza po 42 dnech již indikuje nárůst oligomerů s vyšším počtem jednotek (9 - 12), nárůst oligomerů s nižším počtem jednotek však již stagnuje. Po 79 dnech dochází k mírnému úbytku oligomerů s nízkým počtem jednotek a k výraznému nárůstu oligomerů s vyšším počtem jednotek (9 - 12).

Jako možné vysvětlení se v tomto případě nabízí změna polymerizace řetězové na polymerizaci blokovou. V momentě vyčerpání kvarternizačního činidla jsou teoreticky všechny monomery již součástí krátkých oligomerů. Poté může docházet ke spojení jednotlivých bloků oligomerů za vzniku oligomerů vyšších. Tento proces by v případě kvarternizační polymerizace teoreticky probíhat mohl, ale jak ochotně k němu dochází je vzhledem k dlouhé reakční době diskutabilní. Důležitou roli v tomto případě také hraje druhý substituent acetylenu - butyl, který stericky méně brání (ve srovnání s *t*-butylfenylem nebo pyridinem) navázání monomerní jednotky na oligomer.

V IR spektrech je patrný pás 1623 cm^{-1} odpovídající vibraci dvojné vazby. Vibrace trojné vazby 2242 cm^{-1} má ve spektru jen velmi slabou intenzitu, což svědčí o vysoké konverzi monomeru na oligomer (Obr. 5.27) [68] [69].

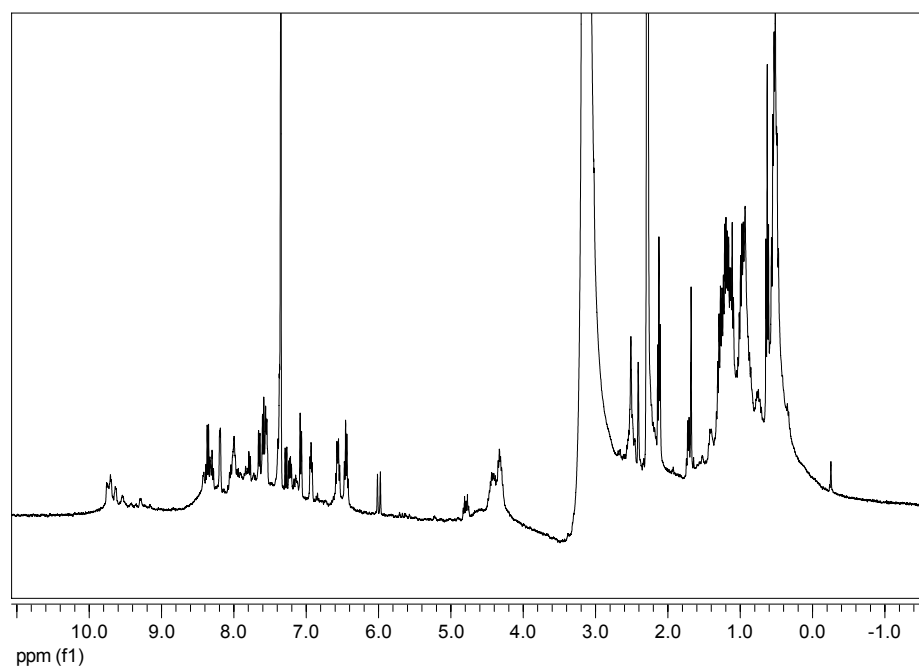
V ^1H NMR spektru se objevuje pod hlavními signály monomeru široký signál oligomerních jednotek (Obr. 5.25). Ve spektru je také možné pozorovat signály znečišťujících látek. V UV/vis spektrech (Obr. 5.26) dochází k výraznému posunu absorpční hrany do viditelné oblasti až k hodnotě 600 nm, což indikuje přítomnost konjugovaných dvojných vazeb. K posunu absorpčního maxima v tomto případě nedochází.

(B) 2-(hex-1-yn-1-yl)pyridin

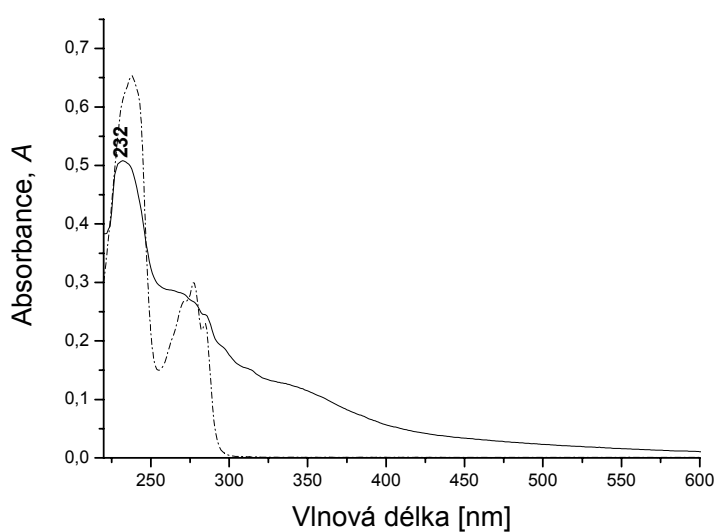
Z reakční směsi byly odebírány vzorky na GPC analýzu po 5, 12, 19 a 42 dnech, poté kvarternizace ukončena. Produktem reakce byla tmavě hnědá kapalina.

NMR spektrum viz Obr. 5.28.

UV/vis spektrum viz Obr. 5.29.



Obr. 5.28 ^1H NMR spektrum produktu kvarternizace **(B)** poly[2-(hex-1-yn-1-yl)pyridin]u, (400 MHz, CDCl_3).



Obr. 5.31 Porovnání UV/vis spekter produktu kvarternizace **(B)** poly[2-(hex-1-yn-1-yl)pyridin]u, THF, a monomeru 2-(hex-1-yn-1-yl)pyridinu, THF, 0,009 mg/ml (přerušovaná).

Podle GPC analýzy produkt obsahoval jak monomer tak oligomer. Výsledky poukazují na podobný průběh polymerizace jako v případě kvarternizace **(A)** poly[2-(hex-1-yn-1-yl)pyridin]u. Nejdříve tedy dochází k tvorbě oligomerů tvořených 4 - 5-ti jednotkami. V GPC analýze reakční směsi po 12 dnech však již začínají převažovat oligomery složené z vyššího počtu jednotek. To je pravděpodobně způsobeno rychlejším vyčerpáním

kvarternizačního činidla než v případě **A**. Po 42 dvou dnech směs obsahovala oligomery s 10 - 13-ti monomerními jednotkami. Vznik oligomeru je zřejmý z ^1H NMR spekter (Obr. 5.28). V UV/vis spektru (Obr. 5.29) dochází k posunu absorpčního pásu do viditelné oblasti, což je také charakteristické pro konjugovaný systém dvojných vazeb.

Na rozdíl od kvarternizace (**A**) 2-(hex-1-yn-1-yl)pyridinu vznikl kvarternizací (**B**) 2-(hex-1-yn-1-yl)pyridinu kapalný produkt. Podle vývoje polymerizace se dá předpokládat, že by kvarternizací (**B**) 2-(hex-1-yn-1-yl)pyridinu mohl být získán produkt o vyšší molekulové hmotnosti než v případě kvarternizace (**A**) 2-(hex-1-yn-1-yl)pyridinu za stejný časový úsek. Kromě tohoto poznatku nebyl mezi kvarternizacemi (**A**) 2-(hex-1-yn-1-yl)pyridinu a (**B**) poly-2-(hex-1-yn-1-yl)pyridinu pozorován žádný jiný významný rozdíl.

Kvarternizace 2-ethynylpyridinu (M5) ethylbromidem

(A) 2-ethynylpyridin

Kvarternizace byla po 4 dnech samovolně zastavena, jelikož došlo ke ztuhnutí reakční směsi. Produktem reakce byla tmavě červená pevná látka.

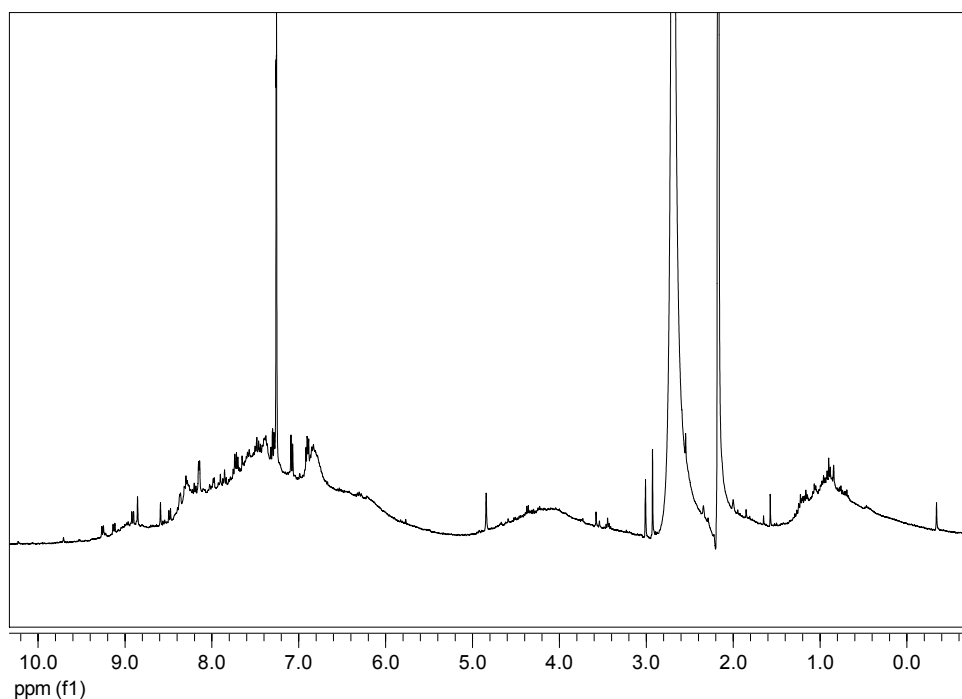
NMR spektrum viz Obr. 5.30.

UV/vis spektrum viz Obr. 5.31.

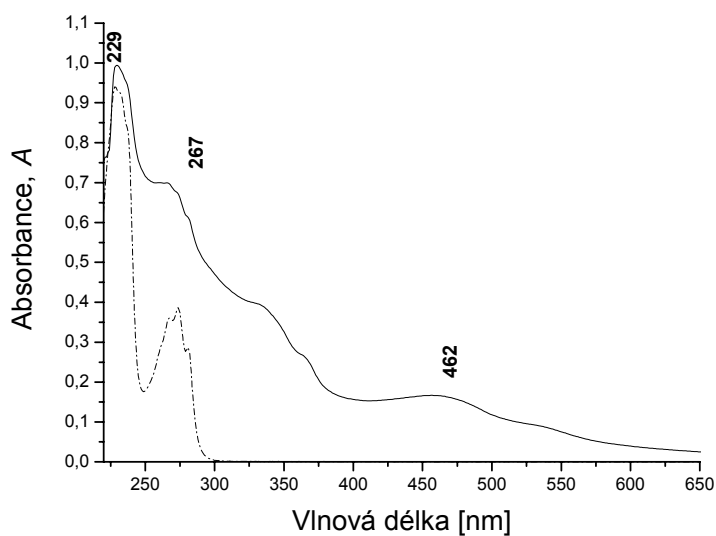
IR spektrum viz Obr. 5.34.

Produktem kvarternizační polymerizace jediného monosubstituovaného acetyleny byla látka nerozpustná v THF, a proto od tohoto produktu nebylo možné změřit GPC.

V IR spektrech však můžeme vidět pás 1620 cm^{-1} , odpovídajícího vibraci dvojných vazeb. Patrný je i úbytek intenzity vibračního pásu trojné vazby 2244 cm^{-1} , což svědčí o konverzi monomeru na oligomer (Obr. 5.34) [68]. Z ^1H NMR spekter (Obr. 5.30) je zjevný nízký signál v oblasti 5 - 9 ppm odpovídající oligomerním jednotkám.



Obr. 5.30 ^1H NMR spektrum produktu kvarternizace (A) poly[2-ethynylpyridin]u, (400 MHz, CDCl_3).



Obr. 5.31 UV/vis spektrum produktu kvarternizace (A) poly[2-ethynylpyridin]u, THF - MetOH, vzorek se nepodařilo zcela rozpustit (plná), a monomeru 2-ethynylpyridin, THF - MetOH, 0,009 mg/ml (přerušovaná).

Ze srovnání UV/vis spektra produktu polymerizace se spektrem odpovídajícího monomeru (Obr. 5.31) je zřejmé, že došlo k výraznému posunu absorpční hrany směrem do viditelné oblasti, což je důsledek výrazné konjugace dvojných vazeb.

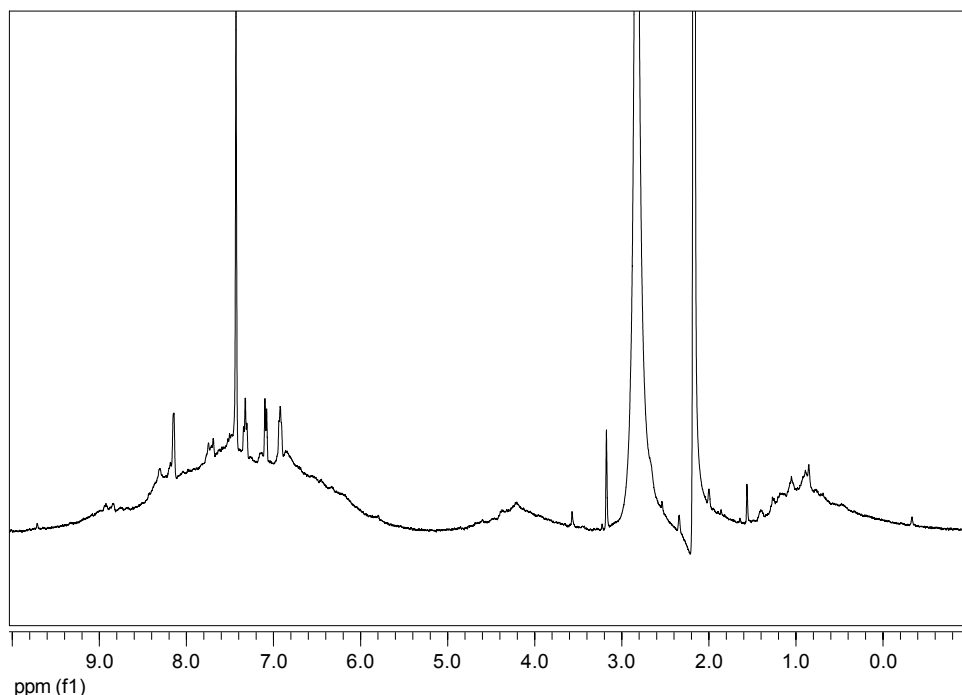
(B) 2-ethynylpyridin

Stejně jako v případě kvarternizace **(A)** 2-ethynylpyridinu byla i kvarternizace **(B)** 2-ethynylpyridinu po 4 dnech samovolně zastavena, jelikož došlo ke ztuhnutí reakční směsi. Produktem reakce byla tmavě červená pevná látka.

NMR spektrum viz Obr. 5.32.

UV/vis spektrum viz Obr. 5.33.

IR spektrum viz Obr. 5.34.

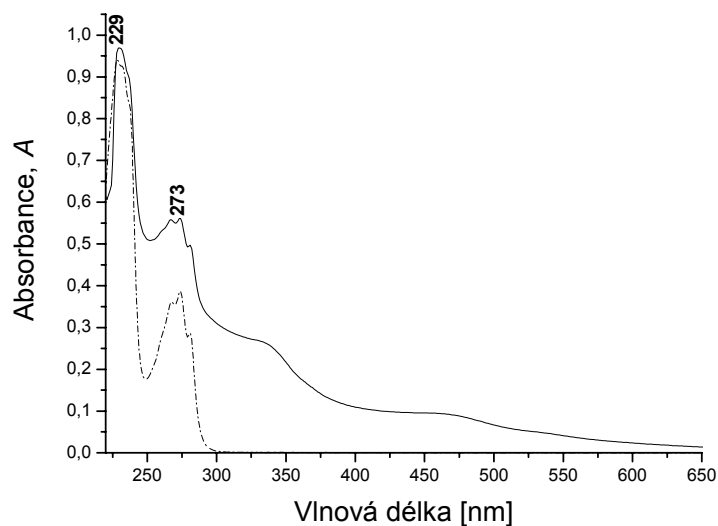


Obr. 5.32 ^1H NMR spektrum produktu kvarternizace **(B)** poly[2-ethynylpyridin]u, (400 MHz, CDCl_3).

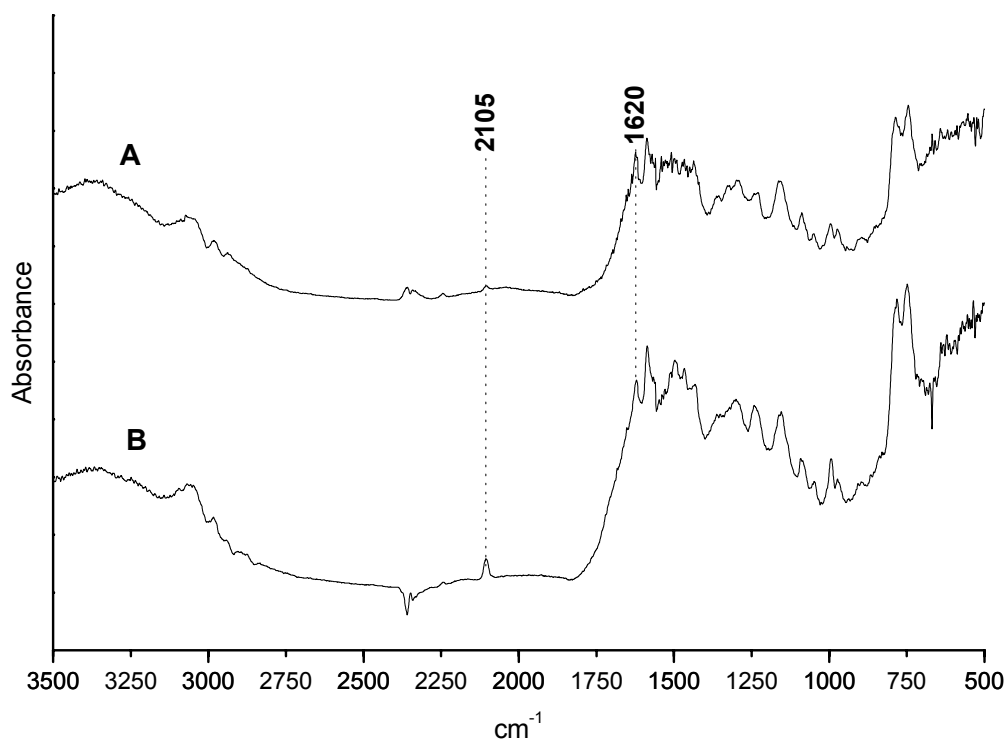
Stejně jako produkt kvarternizace **(A)** poly[2-ethynylpyridin] je i produkt kvarternizace **(B)** poly[2-ethynylpyridin] nerozpustný v THF, a proto od tohoto produktu nebylo změřeno GPC.

IR spektrum však nasvědčuje vzniku oligomerů. Absence vibračního pásu trojné vazby dokazuje, že došlo k jejímu zániku. Pás 1620 cm^{-1} charakterizuje vibraci dvojné vazby (Obr. 5.34) [68]. Na vznik oligomerních jednotek také poukazuje ^1H NMR spektrum (Obr. 5.32). V oblasti 5 - 9 ppm je možné pozorovat typický nízký signál pod signálem monomeru.

Na Obr. 5.33 je uvedeno UV/vis spektrum, ze kterého je patrný posun absorpční hrany směrem do viditelné oblasti.



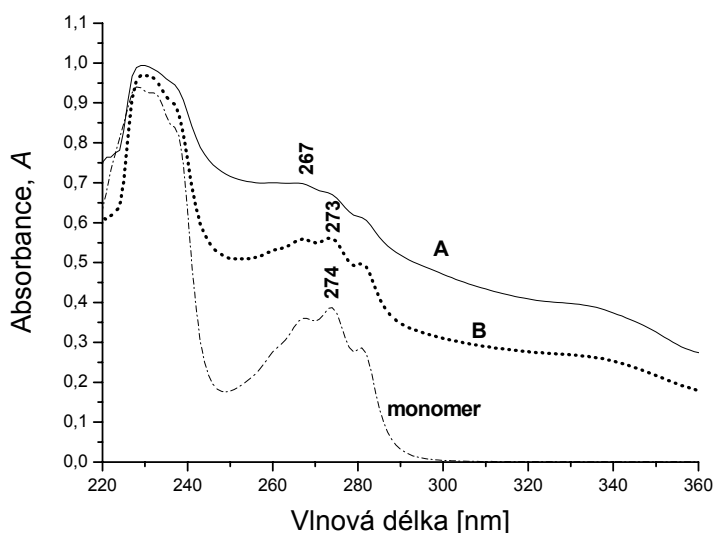
Obr. 5.33 UV/vis spektrum produktu kvarternizace **(B)** poly[2-ethynylpyridin]u, THF - MetOH, vzorek se nepodařilo zcela rozpustit (plná), a monomeru 2-ethynylpyridin, THF - MetOH, 0,009 mg/ml (přerušovaná).



Obr. 5.34 IR spektra (DRIFT, KBr) produktu kvarternizace **(A)** poly[2-ethynylpyridin]u a produktu kvarternizace **(B)** poly[2-ethynylpyridin]u.

Získaná data nasvědčují vzniku oligomerních jednotek jak při kvarternizaci **(A)** 2-ethynylpyridinu, tak při kvarternizaci **(B)** 2-ethynylpyridinu. Oba produkty však nebyly charakterizovány metodou GPC a není tedy možné určit jejich relativní molekulové hmotnosti. Na základě IR, NMR a UV/vis spekter je ale možné předpokládat vysokou konverzi i výtěžek.

Srovnáme-li UV/vis spektra produktu kvarternizace **(A)** poly[2-ethynylpyridin]u a produktu kvarternizace **(B)** poly[2-ethynylpyridin]u je patrné, že v případě **(B)** poly[2-ethynylpyridin]u je maximum v 273 nm výraznější než maximum 267 nm v případě **(A)** poly[2-ethynylpyridin]u (Obr. 5.35). Vzhledem k tomu, že se tyto maxima shodují s maximem monomeru, lze předpokládat, že v případě **(B)** poly[2-ethynylpyridin]u došlo k nižší konverzi. Z tohoto důvodu vykazuje UV/vis spektrum **(B)** poly[2-ethynylpyridin]u výraznější podobnost s UV/vis spektrem monomeru než je tomu v případě **(A)** poly[2-ethynylpyridin]u.



Obr. 5.35 Porovnání UV/vis spekter monomeru 2-ethynylpyridin, produktu kvarternizace **(A)** poly[2-ethynylpyridin]u a produktu kvarternizace **(B)** poly[2-ethynylpyridin]u.

Kromě výše zmíněného nebyl pozorován žádný výrazný rozdíl v produktech kvarternizací **(A)** poly[2-ethynylpyridin]u a **(B)** poly[2-ethynylpyridin]u.

Ze získaných dat lze tedy usoudit, že poměr monomeru a kvarternizačního činidla na produkt polymerizace 2-ethynylpyridinu výrazný vliv nemá.

5.2.1 Souhrn kvarternizačních polymerizací

Kvarternizační polymerizací monomerů **M1** - **M5** vznikly oligomery obsahující od 2 do 13 monomerních jednotek. Výťažky reakcí dosahovaly od 5 do 70 %.

Zajímavé se zdají produkty monomeru **M3**. Při těchto reakcích byl získán oligomer o relativní molekulové hmotnosti 6000 s indexem polydisperzity (M_w/M_n) 1,02. Tohoto výsledku bylo pravděpodobně dosaženo díky dvěma pyridinům navázaným na acetylen. Aktivace je v tomto případě pravděpodobnější a reakce tak probíhá snadněji. Nízký disperzintí index bude zřejmě zavádějící, měření bylo pravděpodobně ovlivněno interakcí iontového polymeru s GPC kolonami.

Vliv na kvarternizaci monomeru **M4** měl druhý substituent acetyleny - butyl. V tomto případě se butyl jeví jako stericky malý a vazba mezi monomerními jednotkami probíhá snadněji. Tato kvarternizace probíhala nejdéle ze všech (Tab. 5.2). Je tedy třeba zvážit, zda by stejných, nebo alespoň podobných výsledků nebylo dosaženo i u ostatních monomerů, pokud by reakční doba byla dostatečně dlouhá.

Tab. 5.2 Reakční doba kvarternizačních polymerizací monomerů **M1** - **M5**.

Monomer		Poměr monomeru a kvarternizačního činidla (ethylbromid)	Doba reakce (dny)
M1	2-[(4- <i>tert</i> -butylfenyl)ethynyl]pyridin	1:1	1
		2:1	14
M2	3-[(4- <i>tert</i> -butylfenyl)ethynyl]pyridin	1:1	4
		2:1	4
M3	bis(pyridin-2-yl)ethyn	1:1	21
		2:1	7
M4	2-(hex-1-yn-1-yl)pyridin	1:1	79
		2:1	42
M5	2-ethynylpyridin	1:1	4
		2:1	4

U monosubstituovaného monomeru **M5** se dají očekávat oligomery o vyšší relativní molekulové hmotnosti. Toto tvrzení by však bylo potřeba ověřit viskozimetricky. Monomery **M1** a **M2** se zdají být jen velmi těžko kvarternizovány. Překvapující je fakt, že *meta*-substituovaný pyridin (**M2**) reaguje méně ochotně než *ortho*-substituovaný (**M1**). Předpokládalo se, že díky *meta*-substituci pyridinu by aktivace monomeru mohla probíhat

snadněji než v případě *ortho*-substituce pyridinu. V budoucnu by proto bylo zajímavé tyto reakce opakovat, popřípadě porovnat s kvarternizací *para*-substituovaného pyridinu.

V tabulce Tab. 5.3 jsou uvedeny výtěžky, molekulové hmotnosti a indexy polydisperzity získaných látek. Jelikož produkty jednotlivých reakcí nebyly chromatograficky čištěny, nebylo možné výtěžky určit gravimetricky a byly tedy odhadovány ze získaných GPC, IR, NMR a UV/vis analýz. Jak již bylo uvedeno výše, iontové polymery mohou interagovat v GPC kolonách i jinými než lipofilními vazbami a tudíž může docházet k klamným hodnotám relativních molekulových hmotností. Data získaná z GPC analýzy byla ověřována s daty získanými pomocí ostatních metod (NMR, IR, UV/vis).

Tab. 5.3 Výtěžky kvarternizačních polymerizací monomerů **M1 -M5**.

Monomer		Mo : Kv ^a	Výtěžek (%)	Mw	IP (Mw/Mn)
M1	2-[(4- <i>tert</i> -butylfenyl)ethynyl]pyridin	1:1	-- ^b	-- ^b	-- ^b
		2:1	10-20	1600	1,02
M2	3-[(4- <i>tert</i> -butylfenyl)ethynyl]pyridin	1:1	5-10	-- ^c	-- ^c
		2:1	-- ^b	-- ^b	-- ^b
M3	bis(pyridin-2-yl)ethyn	1:1	60-70	6000; 3500	1,02; 1,02
		2:1	40-50	6000; 3500	1,02; 1,02
M4	2-(hex-1-yn-1-yl)pyridin	1:1	50-60	2200	1,14
		2:1	45-55	2600; 1500	1,13; 1,01
M5	2-ethynylpyridin	1:1	60-70	-- ^d	-- ^d
		2:1	50-60	-- ^d	-- ^d

Pozn.: ^a poměr monomeru a kvarternizačního činidla (ethylbromid), ^b polymerizační reakce neproběhla; ^c vzniklo malé množství oligomeru, metodou GPC však nebylo detekováno; ^d získaný produkt není rozpustný v THF

Předpoklad, že při stejném poměru monomeru a kvarternizačního činidla bude reakce probíhat rychleji se nepotvrdil. Ze získaných dat lze říci, že reakce, během kterých bylo množství reagensů stejné, vedly k vyšším výtěžkům. Nelze však tvrdit, že by byl vliv poměru reagensů zásadní.

5.3 Polymerizace Grubbs-Hoveydvým katalyzátorem druhé generace

Tento druh katalyzátorů by měl být kompatibilní i s monomery nesoucí polární skupiny, jako je dusíkový atom pyridinu. Grubbs-Hoveydvův katalyzátor byl využit k polymerizaci monomerů **M1** - **M5**, tedy monomerů s pyridinovým cyklem.

Získané produkty byly charakterizovány metodou NMR, IR a UV/vis spektroskopie. Relativní molekulové hodnoty byly stanoveny metodou GPC. Jelikož je kompatibilita námi použitých GPC kolon a vzorků nejistá, jsou relativní hodnoty molekulových hmotností pouze orientační.

Produkty reakcí byly tmavé pevné látky. Ty však nebyly chromatograficky děleny, proto jsou výtěžky reakcí odhadovány ze získaných dat.

Polymerizace 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu (**M1**) Grubbs-Hoveydvým katalyzátorem druhé generace

Polymerizace monomeru byla prováděna třikrát a byl pozorován vliv doby reakce a vliv koncentrace reakční směsi monomeru v reakční směsi. Tyto reakce byly označeny jako **A**, **B** a **C**. Polymerizací vznikly černé pevné látky. Relativní molekulové hmotnosti a výtěžky jsou uvedeny v Tab. 5.4.

Tab. 5.4 Porovnání vlivu doby reakce a koncentrace na polymerizaci monomeru **M1**.

Reakce	Doba reakce (hodin)	Koncentrace monomeru (mol/l)	Mw	Výtěžek ^a (%)
A	24	0.3	600	23
B	96	0.3	600	33
C	24	1,2	600	76

Pozn.: ^a Jelikož produkty nebyly chromatograficky čištěny, **M1**: 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridin.

Z GPC analýzy bylo zjištěno, že relativní molekulové hmotnosti produktů se všech třech případech shodovaly, výtěžky však dosahovaly hodnot rozdílných (Tab. 5.4). Vzhledem k tomu, že produkty jednotlivých reakcí nebyly chromatograficky děleny, nemůžeme považovat výtěžky reakcí za plnohodnotné. Nelze tedy konstatovat, že při zvýšení

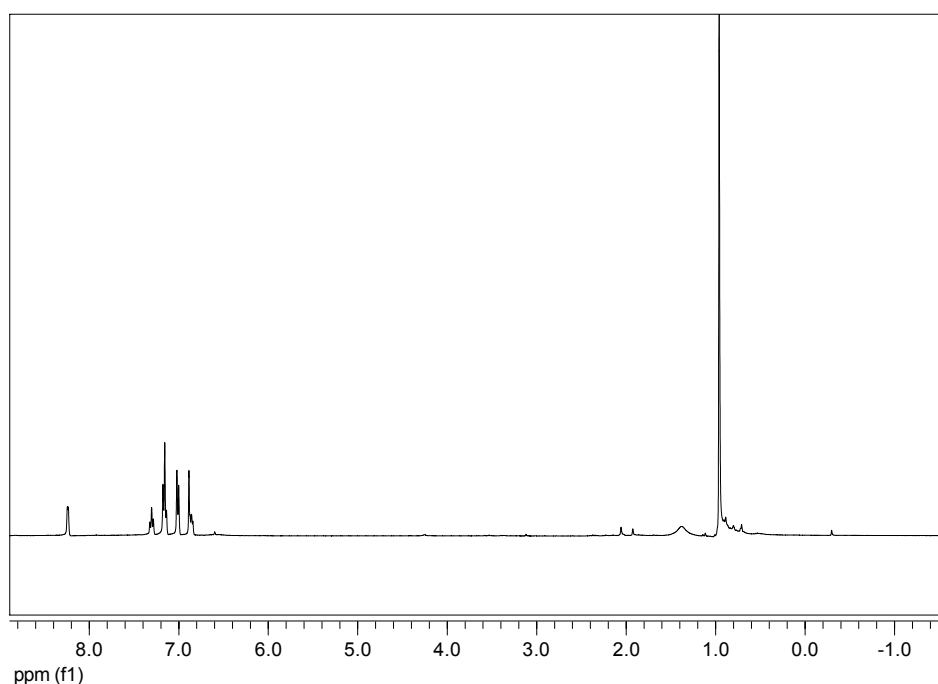
koncentrace reakční směsi (**C**) bude dosaženo produktu s vyšším výtěžkem (cca 2x). Zároveň však nelze ani vyloučit, že koncentrace na polymerizaci nemá vliv. Výtěžek reakce však nebyl hlavní prioritou a vlivu koncentrace na polymerizaci nebyla proto věnována pozornost. Z uvedeného tedy vyplývá, že na polymerizaci nemá zásadní vliv ani změna reakční doby (reakce **B**), ani změna koncentrace (reakce **C**). Při ostatních reakcích byly proto použity reakční podmínky z reakce **A**.

IR, NMR i UV/vis spektra se ve všech třech případech shodovala, jsou zde tedy uvedena jen z spektra z reakce **A**.

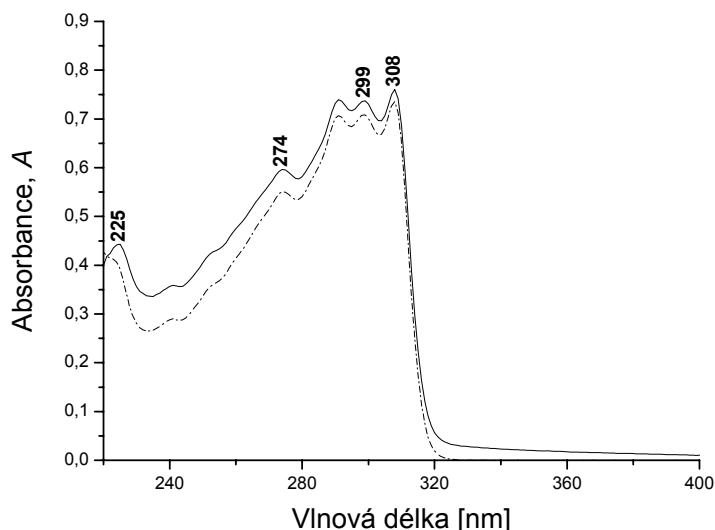
NMR spektrum viz Obr 5.36.

UV/vis spektrum viz Obr. 5.37.

IR spektrum: viz Obr. 5.46.



Obr. 5.36 ¹H NMR spektrum produktu polymerizace 2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu, (400 MHz, CDCl₃).



Obr. 5.37 UV/vis spektrum produktu polymerizace 2-[(4-tert-butylfenyl)ethynyl]pyridinu, THF, 0,009 mg/ml (plná), a monomeru 2-[(4-tert-butylfenyl)ethynyl]pyridinu, THF, 0,006 mg/ml (přerušovaná).

GPC analýzou bylo zjištěno, že získaný oligomer byl tvořen 2 - 3-mi monomerními jednotkami. V IR spektru je ale stále výrazná vibrace 2224 cm^{-1} odpovídající trojně vazbě (Obr. 5.46) [68]. V ^1H NMR spektru (Obr. 5.36) nelze pozorovat signál oligomeru. V UV/vis spektru (Obr. 5.37) je vidět nepatrný posun k viditelné oblasti.

Na základě získaných výsledků lze říci, že polymerizací vznikly oligomery (2 - 3 jednotky). Výtěžky dosahují cca 10%.

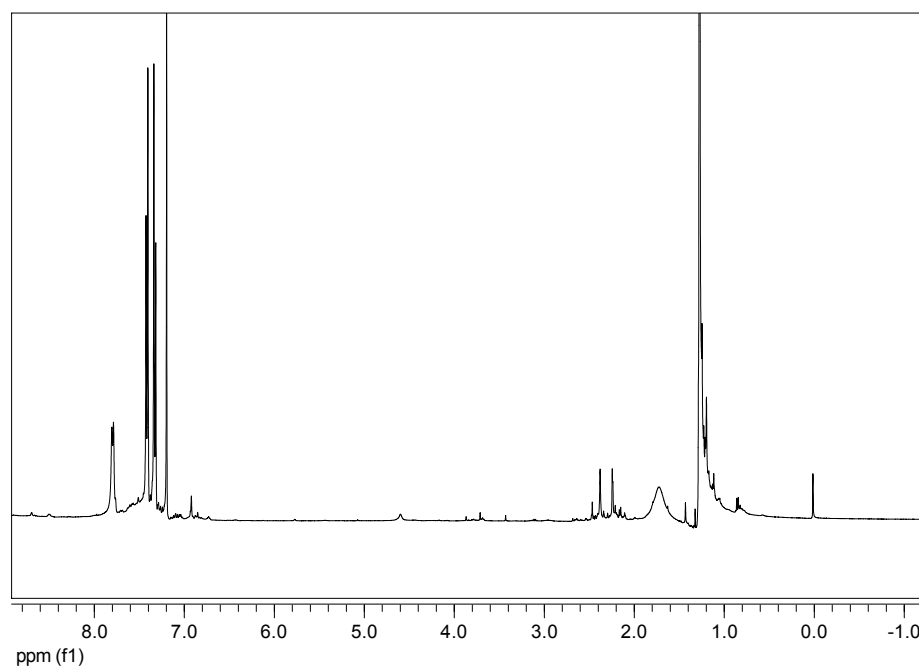
Polymerizace 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu (M2) Grubbs-Hoveydovým katalyzátorem druhé generace

Produktem polymerizace byla hnědá pevná látka.

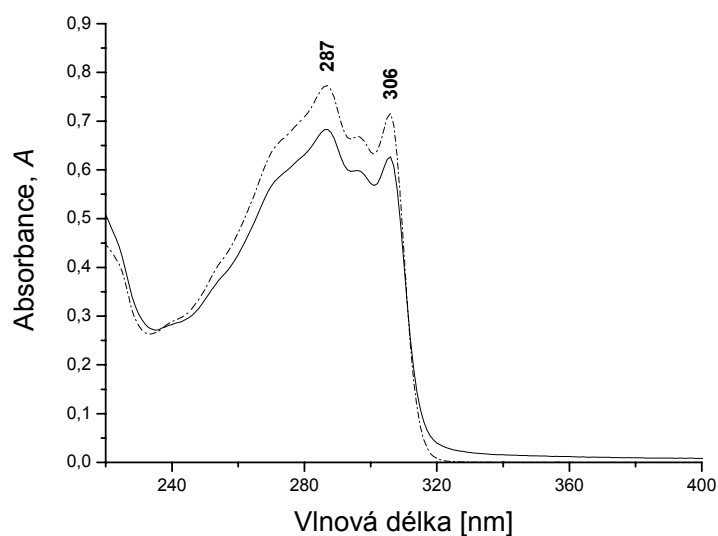
NMR spektrum viz Obr. 5.38.

UV/vis spektrum viz Obr. 5.39.

IR spektrum viz Obr. 5.46.



Obr. 5.38 ^1H NMR spektrum produktu polymerizace poly[3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridin]u, (400 MHz, CDCl_3).



Obr. 5.39 UV/vis spektrum produktu polymerizace poly[3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridin]u, THF, 0,009 mg/ml (plná), a monomeru 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu, THF, 0,009 mg/ml (přerušovaná).

GPC analýzou byla potvrzena jednak přítomnost monomeru, tak i přítomnost oligomerů. Z chromatogramu bylo možno vyčíst dva signály náležící oligomerům. Prvnímu lze přiřadit oligomery složené ze 2 - 3 monomerních jednotek, druhému, ležícímu v oblasti

vyšších molekulových hmotností, lze přiřadit oligomery obsahující 5 - 6 monomerních jednotek. V IR spektrech je stále patrná vibrace trojné vazby 2219 cm^{-1} (Obr. 5.46) [68]. V ^1H NMR spektrech (Obr. 5.38) je vidět nízký signál v oblasti 7 - 8 ppm náležející oligomerním jednotám. V UV/vis spektru (Obr. 5.39) dochází k mírnému posunu absorpční hrany k viditelné oblasti.

Lze tedy konstatovat že v případě polymerizace 3-[(4-tert-butylfenyl)ethynyl]pyridinu došlo ke vzniku oligomerů, avšak s nízkým výtěžkem kolem 13 %.

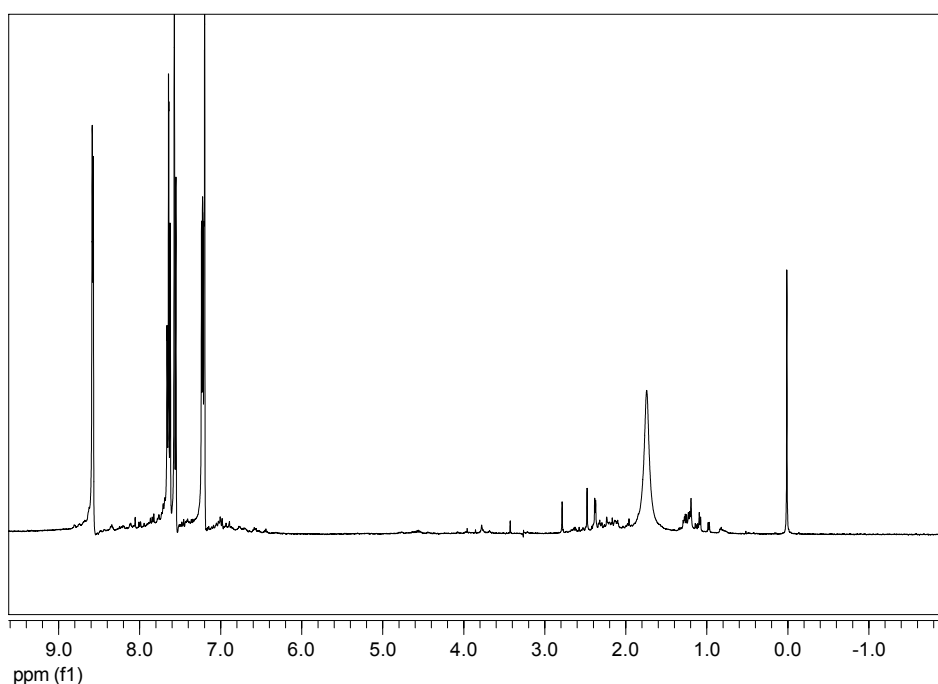
Polymerizace bis(pyridin-2-yl)ethynu (M3) Grubbs-Hoveydovým katalyzátorem druhé generace

Produktem polymerizace byla černá pevná látka.

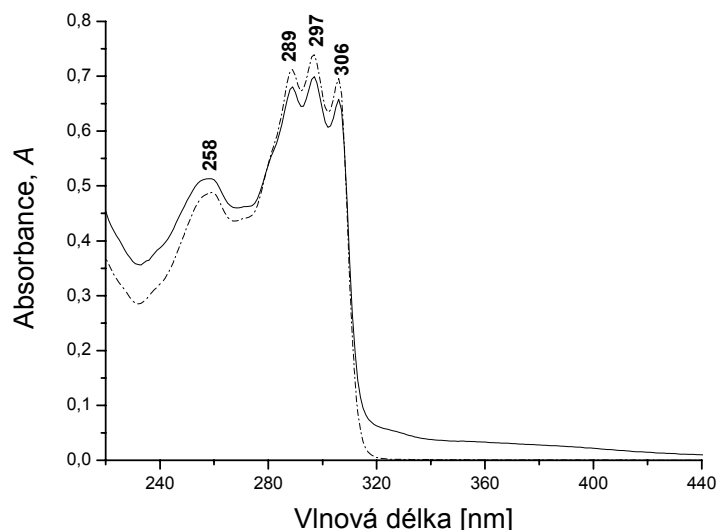
NMR spektrum viz Obr. 5.40.

UV/vis spektrum viz Obr. 5.41.

IR spektrum viz Obr. 5.46.



Obr. 5.40 ^1H NMR spektrum produktu polymerizace poly[bis(pyridin-2-yl)ethyn]u, (400 MHz, CDCl_3).



Obr. 5.41 UV/vis spektrum produktu polymerizace poly[bis(pyridin-2-yl)ethyn]u, THF, 0,006 mg/ml (plná), a monomeru bis(pyridin-2-yl)ethynu , THF, 0,006 mg/ml (přerušovaná).

Retenční čas vzorku byl vyšší než retenční časy kalibračních standardů, signál vzorku se proto ukázal až za oblastí kalibrace. Tento jev je pravděpodobně způsoben nekompatibilitou použitých kolon s analytem. Z chromatogramu, ve kterém se zobrazily dva signály ale vyplývá, že k částečné oligomeraci monomeru došlo. Relativní molekulovou hmotnost vzniklých oligomerů však určit nelze.

V IR spektru je intenzita pásu vibrace trojné vazby 2229 cm^{-1} nízká (Obr. 5.46) [68]. Srovnáme-li ale intenzitu této vibrace v IR spektru bis(pyridin-2-yl)ethynu a v IR spektru poly[bis(pyridin-2-yl)ethyn]u je intenzita shodná. Jedná se tedy pouze o zdánlivé snížení intenzity. V ^1H NMR spektru (Obr. 5.40) je patrný nízký pás v oblasti kolem 7 ppm odpovídající signálu oligomeru. Z Obr 5.41 UV/vis spektra je zřejmý mírný posun absorpční hrany směrem do viditelné oblasti.

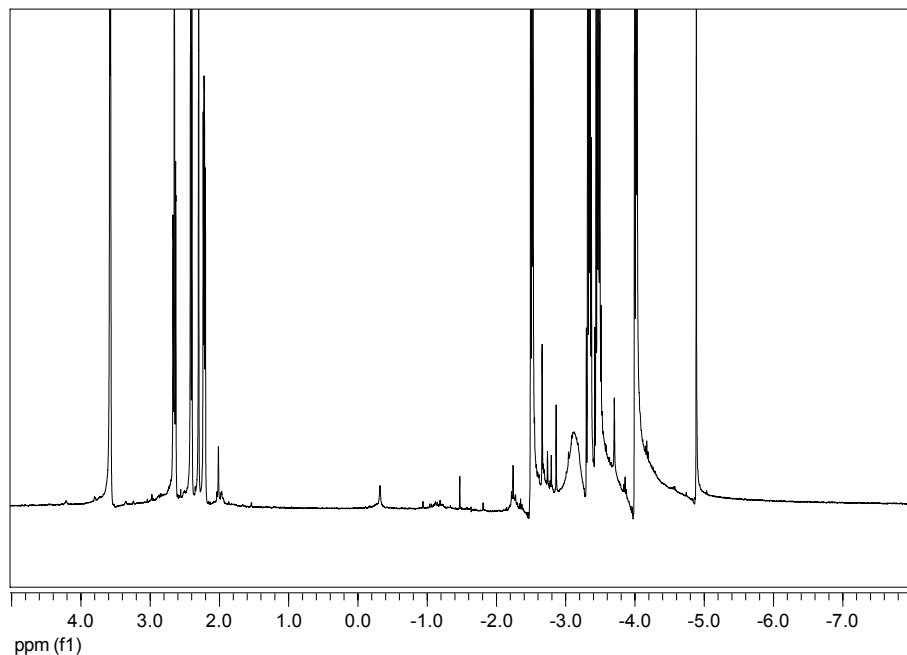
Na základě získaných dat se dá usuzovat na vznik oligomeru, nelze však určit relativní molekulovou hmotnost. Odhadem obsahuje oligomer 3 monomerní jednotky. Výtěžek reakce dosahuje přibližně 16%.

Polymerizace 2-(hex-1-yn-1-yl)pyridinu (M4) Grubbs-Hoveydovým katalyzátorem druhé generace

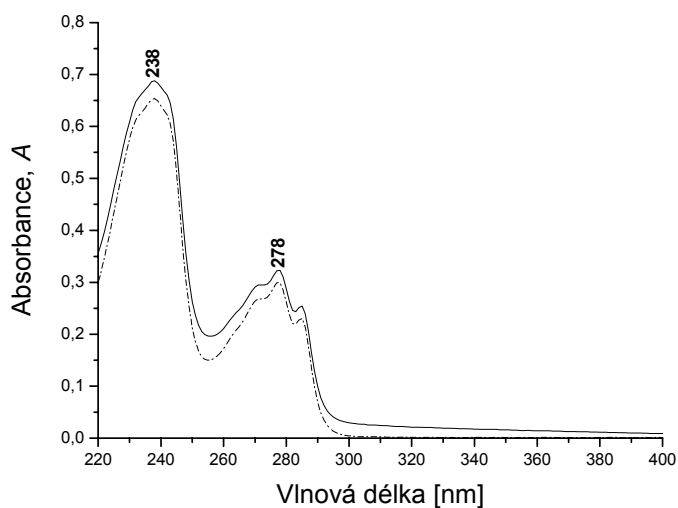
Polymerizací vznikla černá kapalina.

NMR spektrum viz Obr 5.42.

UV/vis spektrum viz Obr. 5.43.



Obr. 5.42 ^1H NMR spektrum produktu polymerizace poly[2-(hex-1-yn-1-yl)pyridin]u, (400 MHz, CDCl_3).



Obr. 5.43 UV/vis spektrum produktu polymerizace poly[2-(hex-1-yn-1-yl)pyridin]u, THF, 0,009 mg/ml (plná), a monomeru 2-(hex-1-yn-1-yl)pyridinu, THF, 0,006 mg/ml (přerušovaná).

Na základě GPC analýzy bylo zjištěno, že produkt obsahuje kromě monomeru také malé množství oligomeru, který je složen 4 - 5 monomerních jednotek.

Na Obr. 5.42 je uvedeno ^1H NMR spektrum, ve kterém je zřetelný nízký široký signál v oblasti kolem 2,5 ppm odpovídající oligomeru. Z UV/vis spektra uvedeného na Obr. 5.43 vyplývá, že se nejedná o vysoce konjugovaný systém. Lze tedy konstatovat, že polymerizací vzniklo jen malé množství oligomeru.

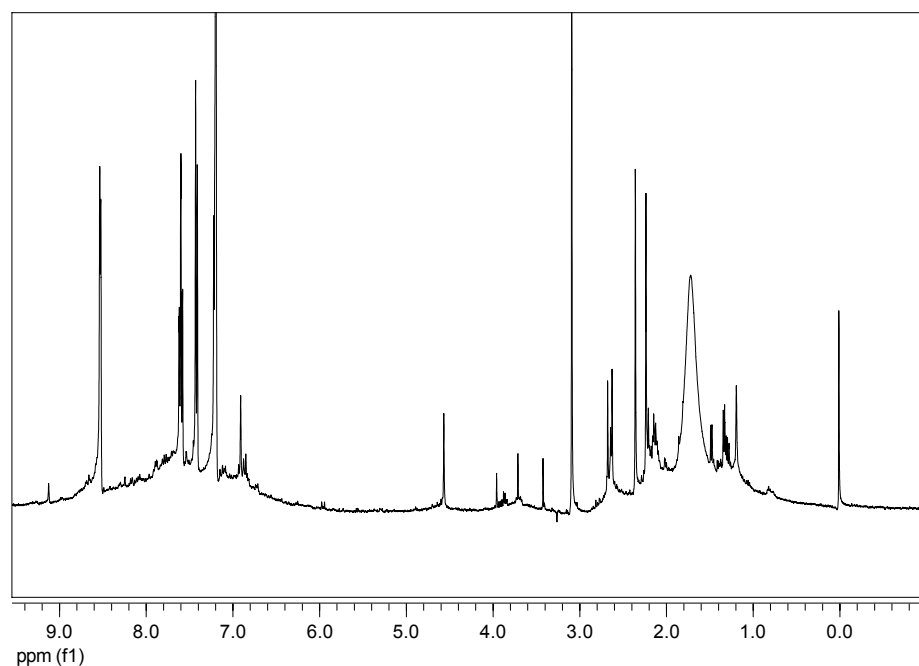
Polymerizace 2-ethynylpyridinu (M5) Grubbs-Hoveydovým katalyzátorem druhé generace

Polymerizací vznikla černá pevná látka.

NMR spektrum viz Obr. 5.44.

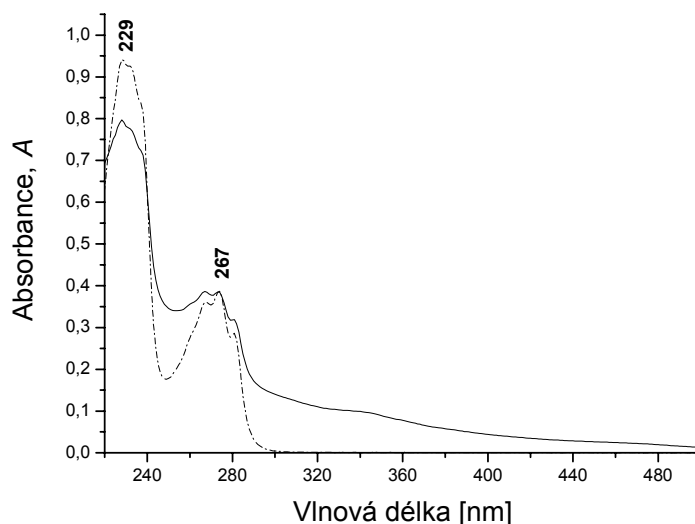
UV/vis spektrum viz Obr. 5.45.

IR spektrum: viz Obr. 5.46.



Obr. 5.44 ^1H NMR spektrum produktu polymerizace poly[2-ethynylpyridinu], (400 MHz, CDCl_3).

Z GPC analýzy je patrný vznik oligomerní látky. Relativní molekulové hmotnosti odpovídají cca 4 - 5-ti monomerním jednotkám. V IR spektru se neobjevuje pás vibrace trojné vazby, což znamená, že došlo ke konverzi na oligomer (Obr. 5.46). Na Obr. 5.44 ^1H NMR spektra jsou velmi zřetelné nízké široké signály odpovídající oligomerním jednotkám.

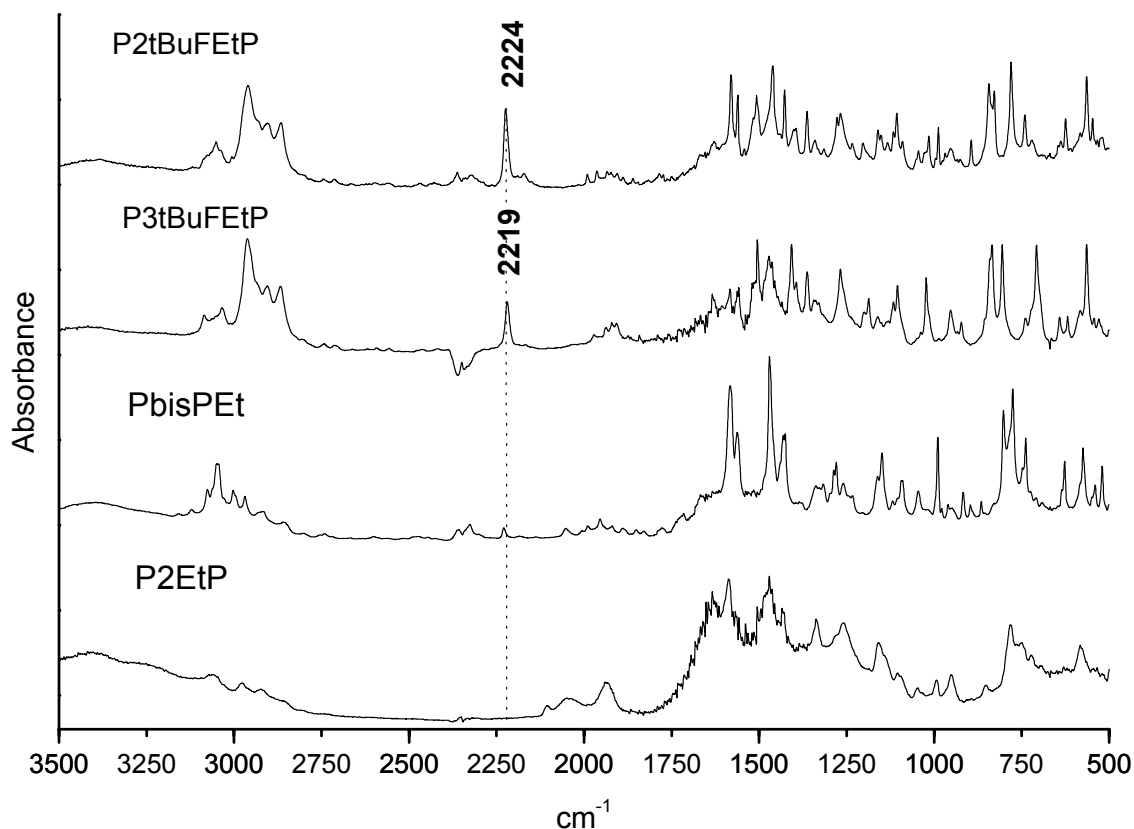


Obr. 5.45 UV/vis spektrum produktu polymerizace poly[2-ethynylpyridin]u, THF, vzorek se nepodařilo zcela rozpustit (plná), a monomeru 2-ethynylpyridinu, THF, 0,009 mg/ml (přerušovaná).

Z UV/vis spektra (Obr. 5.45) je patrný posun absorpční hrany směrem do viditelné oblasti, ke kterému dochází v důsledku konjugace dvojných vazeb.

Polymerizací 2-ethynylpyridinu vznikl oligomer obsahující několik monomerních jednotek. Výtěžek v tomto případě dosahoval cca. 34 %.

Při této reakci byla chybně zvýšena koncentrace monomeru v reakční směsi. Není však jasné, zda je výtěžek reakce spojen s vyšší koncentrací. Vzhledem k tomu, že jsou monosubstituované monomery obecně snadněji polymerizovatelné, je vysoce pravděpodobné, že i v tomto případě je vyšší výtěžek reakce způsoben monosubstitucí acetylenů.



Obr. 5.46 IR spektrum (DRIFT, KBr) polymerů; P2tBuFEtP - poly[2-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridin]; P3tBuFEtP - poly[3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridin]; PBisPEt - poly[bis(pyridin-2-yl)ethyn]; 2EtP - poly[2-ethynylpyridin].

5.3.1 Souhrn polymerizací Grubbs-hoveydvým katalyzátorem druhé generace

Při polymerizacích monomerů **M1** - **M5** za katalýzy Grubbs-Hoveydvým katalyzátorem druhé generace vznikly pouze oligomery složené z několika monomerních jednotek. Nejvyšší relativní molekulové hmotnosti bylo dosaženo polymerizací monomeru **M2**. Tyto hodnoty však mohou být zkresleny, jelikož není vždy zaručena kompatibilita použitých separačních kolon s produktem polymerizace při GPC analýze. Kvůli nekompatibilitě těchto kolon s analytem nebylo například možné určit relativní molekulovou hmotnost produktu polymerizace monomeru **M3**. U monomerů **M1**, **M4** a **M5** byly

polymerizací získány oligomery obsahující 3 - 6 monomerních jednotek. K dalšímu výzkumu by bylo zapotřebí vhodnější metody stanovení relativních molekulových hmotností (Tab. 5.5).

Nejvyššího výtěžku bylo dosaženo polymerizací 2-ethynylpyridinu (**M5**). Tato skutečnost však nebyla překvapující, protože polymerizace monosubstituovaných acetylenů probíhá obecně ochotněji než polymerizace acetylenů disubstituovaných [56].

Grubbs-Hoveydovy katalyzátory jsou používány zejména k metathesním reakcím olefinů a v případě polymerizace disubstituovaných acetylenů bylo v literatuře nalezeno jen pár zmínek. I v těchto případech však byly získány pouze oligomery [54].

V této práci byla provedena polymerizace disubstituovaných acetylenů za využití Grubbs-Hoveyдова katalyzátoru. Byla potvrzena schopnost tohoto katalyzátoru polymerizovat disubstituované acetyleny. Na základě získaných výsledků lze však konstatovat, že tento typ katalyzátoru k polymerizaci disubstituovaných acetylenů vhodný není.

Tab. 5.5 Souhrn polymerizací Grubbs-Hoveyдовým katalyzátorem druhá generace

Monomer	Doba reakce (hodin)	Koncentrace monomeru (mol/l)	Mw	IP	Výtěžek (%)
M1	24	0,3	700	1,1	10
M1	96	0,3	700	1,1	11
M1	24	1,2	600	1,1	11
M2	24	0,3	1500; 600	1,1; 1:1	13
M3	24	0,3	--- ^a	--	16
M4	24	0,4	800	1,1	18
M5	24	0,6	400	1,2	34

Pozn.: ^a Získaný produkt byl v GPC analýze detekován až za kalibrovanou oblastí.

5.4 Polymerizace katalytickým systémem TaCl₅/Bu₄Sn

Polymerizace katalytickým systémem TaCl₅/Bu₄Sn byla prováděna na monomerech **M2**, **M3**, **M6** a **M7**.

Jelikož je katalytický systém TaCl₅/Bu₄Sn velmi citlivý na polární skupiny, byla polymerizace monomerů nesoucí pyridinový kruh, který se jeví jako polární, koncipována jen jako potvrzení či vyvrácení nekompatibility tohoto katalytického systému s námi připravenými monomery. Vzhledem k výsledkům získaných při polymerizaci monomeru **M2** a **M3** bylo odstoupeno od prvotního záměru vyzkoušet polymerizaci katalytickým systémem TaCl₅/Bu₄Sn na všech 5-ti monomerech nesoucí pyridinový kruh a k polymerizacím monomerů **M1**, **M4** a **M5** tímto katalytickým systémem nedošlo.

Polymerizace monomeru **M6** byla prováděna 5x, protože docházelo k optimalizaci reakčního a následného purifikačního procesu. V této práci je kompletně uvedena pouze poslední reakce, při které bylo dosaženo nejvyššího výtěžku. Monomer **M7** byl polymerizován 2x, ale v této práci je kompletně uvedena pouze polymerizace, při níž došlo k vyššímu výtěžku.

Získané polymery byly charakterizovány pomocí NMR, IR, Ramanských a UV/vis spekter. Relativní molekulové hmotnosti získaných polymerů byly získány metodou GPC.

Polymerizace 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridinu (M2**) a bis(pyridin-2-yl)ethynu (**M3**) katalytickým systémem TaCl₅/Bu₄Sn**

K polymerizaci monomerů **M2** a **M3** nedošlo. Výsledkem byl pouze nezreagovaný monomer. Tím byla potvrzena nekompatibilita katalytického systému TaCl₅/Bu₄Sn s monomery nesoucími pyridin.

Polymerizace [t-butyl(difenyl)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl]etynyl}fenyl}etheru (M6**) katalytickým systémem TaCl₅/Bu₄Sn**

Produktem polymerizace [t-butyl(difenyl)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl]etynyl}fenyl}etheru bylo 310 mg pevné, žluté látky, což činilo 75 % teoretického výtěžku.

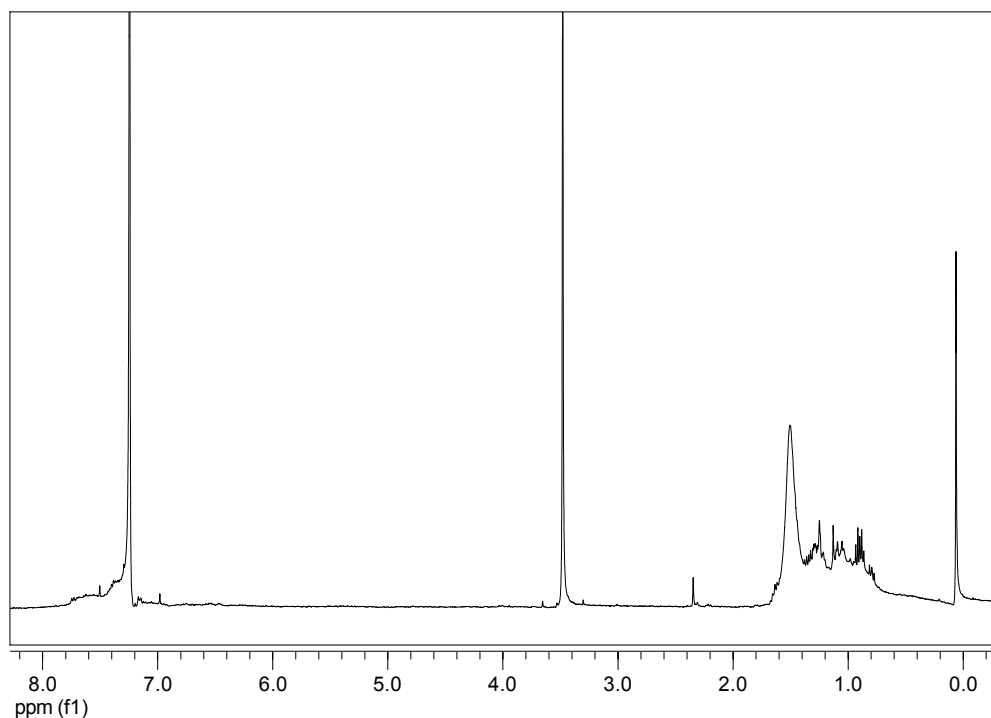
Ramanovo spektrum:

(cm^{-1}): 485 w; 575 w; 743 w; 823 w; 999 w; 1074 w; 1323 w; 1506 w; 1552 m; 3310 w.

NMR spektrum viz Obr. 5.47.

UV/vis spektrum viz Obr. 5.48.

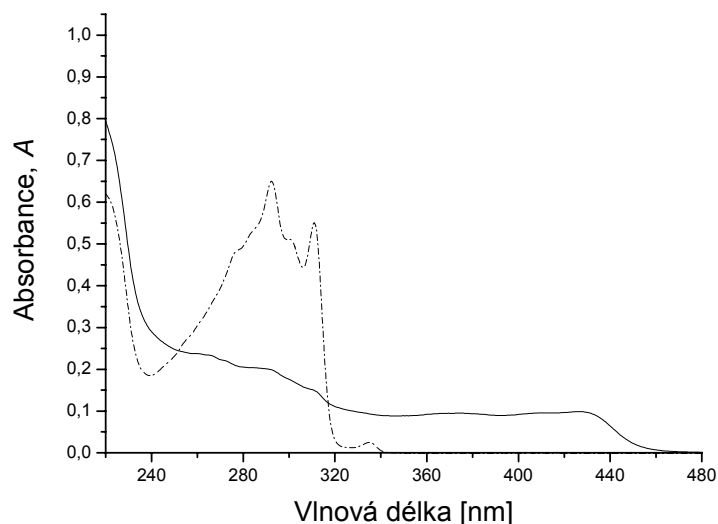
IR spektrum viz Obr. 5.49.



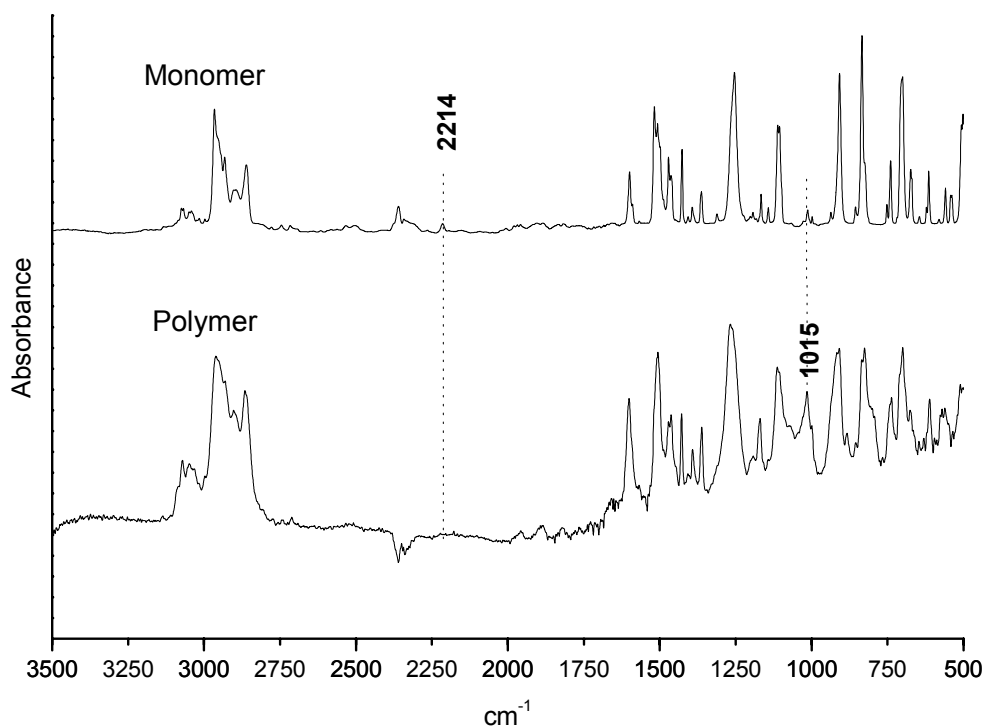
Obr. 5.47 ^1H NMR spektrum poly[[*t*-butyl(diphenyl)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl]etynyl}fenyl} ether]u, (400 MHz, CDCl_3).

GPC analýzou byla zjištěna přítomnost polymeru, který dosahuje relativní molekulové hmotnosti 200 000. Srovnáme-li IR spektrum polymeru a monomeru, je ve spektru polymeru patrný zánik pásu vibrace trojné vazby. Naopak zde oproti spektru monomeru můžeme pozorovat pás 1015 cm^{-1} , který náleží vibraci trans dvojné vazby (Obr. 5.49) [68] [70]. ^1H NMR spektrum uvedené na Obr. 5.47 potvrzuje přítomnost polymeru.

Obr. 5.48 představuje UV/vis spektrum, ze kterého vidíme, že oproti spektru monomeru došlo k posunu absorpční hrany směrem do viditelné oblasti až k hodnotě 440 nm. Tento posun poukazuje na konjugovaný systém dvojných vazeb.



Obr. 5.48 UV/vis spektrum poly[[*t*-butyl(difenyl)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl)etynyl]fenyl}ether]u, THF, 0,013 mg/ml (plná), a monomeru [*t*-butyl(difenyl)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl)etynyl]fenyl}etheru, THF, 0,009 mg/ml (přerušovaná).



Obr. 5.49 IR spektrum (DRIFT, KBr) monomeru [*t*-butyl(difenyl)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl)etynyl]fenyl}etheru a polymeru poly[[*t*-butyl(difenyl)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl)etynyl]fenyl}ether]u.

**Polymerizace [tris(isopropyl)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl]etynyl}fenyl}etheru (M7)
katalytickým systémem TaCl₅/Bu₄Sn**

Produktem reakce bylo 102 mg hnědožluté pevná látka, což činilo 20 % teoretického výtěžku.

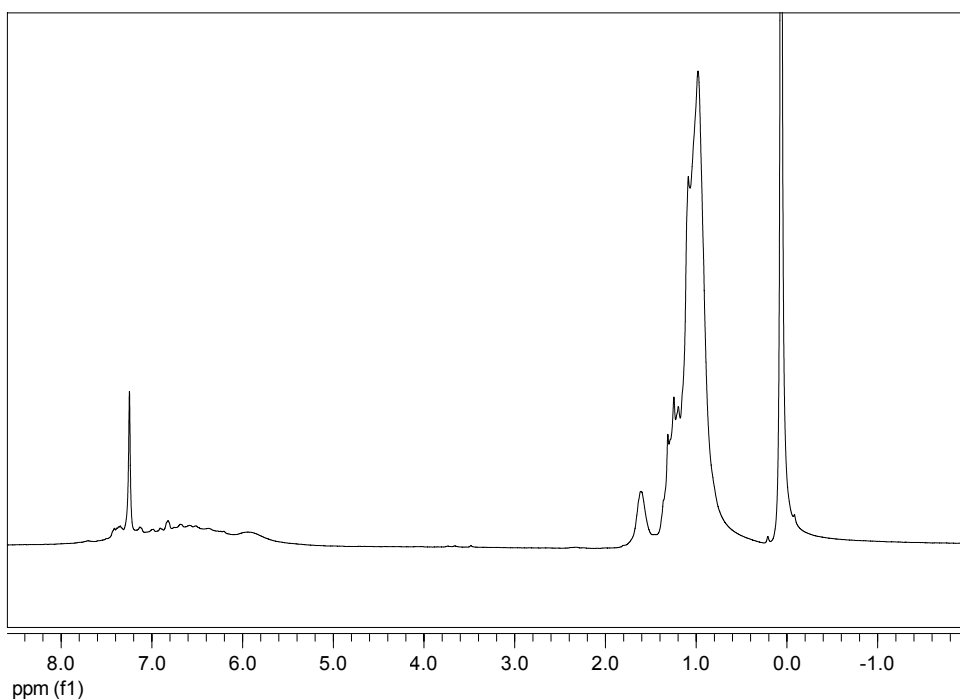
Ramanovo spektrum:

(cm⁻¹): 74 w; 486 w; 742 w; 1074 w 1306 w; 1323 w; 1507w; 1535 m; 1604 w; 2867 w; 2906 w; 2963 w.

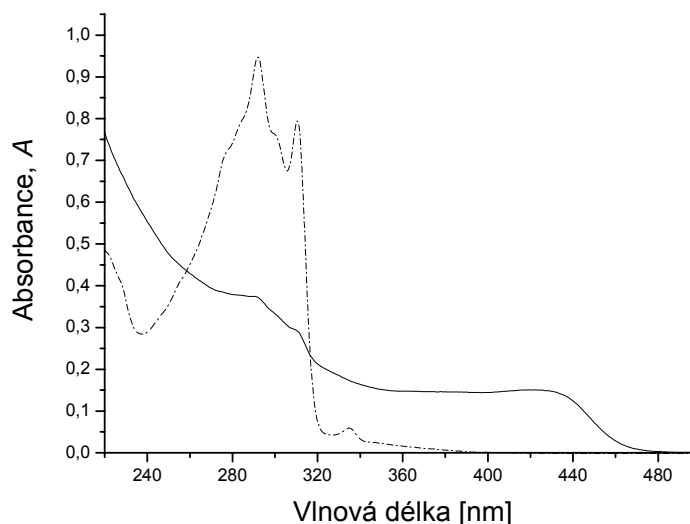
NMR spektrum viz Obr. 5.50.

UV/vis spektrum viz Obr. 5.51.

IR spektrum viz Obr. 5.52.



Obr. 5.50 ¹H NMR spektrum poly[[tris(isopropyl)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl]etynyl}fenyl} ether]u, (400 MHz, CDCl₃).

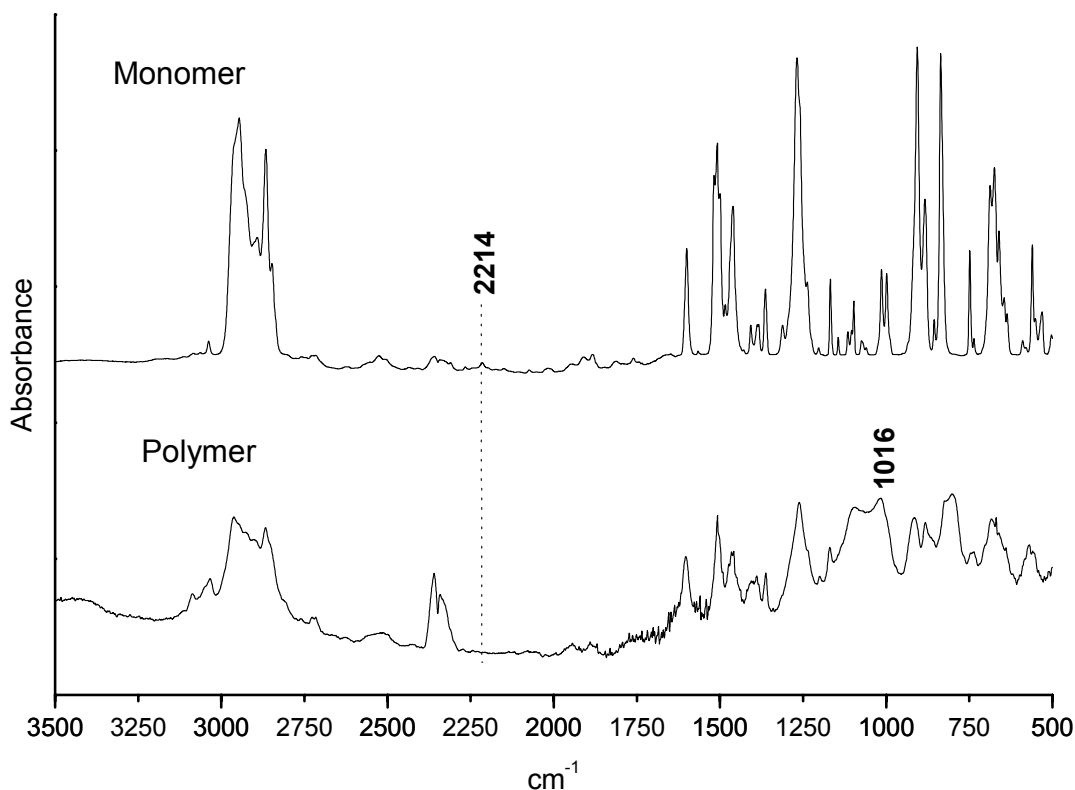


Obr. 5.51 UV/vis spektrum poly[[tris(isopropyl)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl)etynyl]fenyl}ether]u, THF, 0,025 mg/ml (plná), a monomeru [tris(isopropyl)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl)etynyl]fenyl}etheru, THF, 0,013 mg/ml (přerušovaná).

GPC analýzou produktu byla potvrzena přítomnost polymeru s relativní molekulovou hmotností 65 000. Stejně jako v případě **M6** je možné v IR spektru (Obr. 5.52) pozorovat vibrační pás trans dvojné vazby 1016 cm^{-1} . Dále je ve spektru patrný pás 2341 cm^{-1} náležící valenční vibraci molekuly CO_2 [69] [70].

Na Obr. 5.50 je uvedeno ^1H NMR spektrum, ve kterém je patrný nízký signál v oblasti 5,5 - 7,5 ppm, poukazující na přítomnost polymeru. V UV/vis spektru (Obr. 5.51) pozorujeme posun absorpční hrany směrem do viditelné oblasti k hodnotě 445 nm.

U polymeru **M7** bylo dosaženo výtěžku 20 %, což je způsobeno několikerým čištěním, při kterém v jednotlivých krocích purifikace dochází ke ztrátám produktu.



Obr. 5.52 IR spektrum (DRIFT, KBr) monomeru [tris(isopropyl)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl)etynyl]fenyl}etheru a polymeru poly[[tris(isopropyl)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl)etynyl]fenyl}ether]u.

5.4.1 Souhrn polymerizace katalytickým systémem TaCl₅/Bu₄Sn

Polymerizací disubstituovaných acetylenů katalyzované systémem TaCl₅/Bu₄Sn byly v případě monomeru **M6** a **M7** získány polymery s výtěžkem až 75 %. (Tab. 5.6).

Monomer **M6** byl sice již v minulosti pomocí tohoto systému naší skupinou polymerizován [71], avšak nyní bylo dosaženo více než trojnásobného výtěžku. Vzhledem k tomu, že monomer **M7** nebyl pravděpodobně dosud studován, není tak popsána ani jeho polymerizace.

Tab. 5.6 Výtěžky polymerizací monomerů katalytickým systémem TaCl₅/Bu₄Sn. **M2** - 3-[(4-*tert*-butylfenyl)ethynyl]pyridin, **M3** - bis(pyridin-2-yl)ethyn, **M6** - [*t*-butyl(difenyl)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl)etynyl]fenyl}ether, **M7** - [tris(isopropyl)silyl]{4-[4-*t*-butylfenyl)etynyl]fenyl}ether.

Monomer	Doba reakce (hodin)	Mw ×10 ³	IP (Mw/Mn)	Výtěžek (mg)	Výtěžek (%)
M2 ^a	24	--	--	--	--
M3 ^a	24	--	--	--	--
M6	24	200	3,9	310	75
M7	24	64	2,3	102	20

Pozn.: ^a Polymerizace monomeru neproběhla.

6 Závěr

Bylo připraveno 6 monomerů metodou Sonogashira couplingu. Ve všech případech bylo dosaženo vysoké čistoty. Monomer M7 (4-*t*-BuPhC≡CPh-*p*-OSi-*i*-Pr₃) nebyl nalezen v literatuře, tudíž se pravděpodobně jedná o novou nepopsanou látku.

Metodou kvarternizace byly polymerizovány monomery M1 - M5, tedy monomery odvozené od ethynylpyridinu (3-PyC≡CPh-4-*t*-Bu, 2-PyC≡CR, R = 4-*t*-BuPh, 2-Py, *n*-Bu, H). Z výsledků je patrné, že vliv na průběh polymerizace má velikost (sterická) druhého substituentu. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při kvarternizaci monomerů se stericky malými substituenty (H, *n*-Bu), naopak u monomerů se stericky velkými substituenty (*t*-BuPh) byla konverze monomeru na oligomer velmi nízká. Kvarternizací byly získány oligomery obsahující 2 - 13 monomerních jednotek s výtěžkem 5 - 70 %.

Stejná skupina monomerů odvozených od ethynylpyridinu (M1 - M5) byla polymerizována Grubbs-Hoveydovým katalyzátorem druhé generace. Tyto reakce však probíhaly velmi neochotně a byly získány jen oligomerní jednotky (M_w = 400 - 1500) s výtěžky nepřesahujícími 34 %. Grubbs-Hoveyduv katalyzátor se k polymerizaci monomerů odvozených od ethynylpyridinu ukázal jako málo účinný.

Katalytickým systémem TaCl₅/Bu₄Sn byly úspěšně polymerizovány monomery M6 a M7 (4-*t*-BuPhC≡CPh-*p*-OR, R = SiPh₂-*t*-Bu, Si-*i*-Pr₃). Byly získány polymery dosahující M_w = 200 000 s výtěžkem 75 %. U monomerů odvozených od ethynylpyridinu byla potvrzena nekompatibilita se tímto katalytickým systémem.

Seznam citací

- [1] The Official Website of the Nobel Prize, <<http://www.nobelprize.org>>, [cit. 20.8.2011].
- [2] Baba, S.; Negishi, E.: *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6729-6731.
- [3] Bert, G. W.; Reke, R. D.: *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 4482-4488.
- [4] Astro, C. E.; Stephens, R. D.: *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 2163-2163.
- [5] Okuro, K.; Furuune, M.; Miura, M.; Nomáda, M.: *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 5363-5364.
- [6] Diedrich, F.; Stang, J.P.: *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions*, Wiley-VCH **1998**.
- [7] Cadot, P.; Chodokiewicz, W.: in *Chemistry of Acetylenes* (Ed.: H. G. Viehe), Marcel Dekker, New York, pp. 597-647, **1969**.
- [8] Alami, M.; Ferri, F.: *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 2763-2766.
- [9] Margaret, D.; Bennett, Cameron and George E.: *Notes*, May, 557, **1957**.
- [10] King, A. O.; Okukado, N.; Negishi, E.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 683-684.
- [11] Stille, J. K.: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 508-523.
- [12] Frisch, A. C.; Rataboul, F.; Zapf, A.; Beller, M.: *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, 687, 403-409.
- [13] Miyaura, N.; Suzuki, A.: *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457-2483.
- [14] Anthony, J.; Knobler, C. B.; Diederich, F.: *Angew. Chem.* **1993**, 105, 437-440.
- [15] Alami, M.; Crousse, B.; Linstumelle, G.: *Tetrahedron Lett* **1994**, 3543-3544.
- [16] Negishi, E.; de Meijere, A.: *Handbook of organopalladium chemistry for organic synthesis*; Wile: New York, **2002**.
- [17] Bertus, P.; Fécourte, F.; Bauder, C.; Pale, P.: *New J. Chem.* **2004**, 28,12.
- [18] Letinois-Halbes, U.; Pale, P.; Berger, S.: *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 9185.
- [19] Soheili, A.; Albaneze-Walker, J.; Murry, J. A.; Dormer, P. G.; Hughes, D. L.: *Org. Lett.* **2003**, 5, 4191.
- [20] Jutand, A.; Négre, S.; Principaud, A.: *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 631.
- [21] Chinchila, R.; Nájera, C.: *Chem. Rev.* **2007**, 107, 874-922.
- [22] Barrios-Landeros, F.; Hartwig, J. F.: *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6944.
- [23] Hundertmark, T.; Littke A. F.; Buchwald, S. L.; Fu, G. C.: *Org. Lett.* **2000**, 2, 1729.
- [24] Netherton, M. R.; Fu, G. C.: *Org. Lett.* **2001**, 3, 4295.
- [25] Lam, J. W. Z.; Tang, B. Z.: *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 745-754.
- [26] Ivin, K. J.; Mol, J. C.: *Olefin metathesis and metathesis polymerization*, Bodmin, UK, Academic press, **1997**.
- [27] Yokota, K.; Oubura, M.; Hirabayashi, T.; Ina, Y.: *Polymer J.* **1993**, 25, 1079.

- [28] Weiss, K.; Goller, R.: *J. Mol. Catal.* **1986**, 36, 39.
- [29] Schrock, R. R.; Luo, S.; Zanetti, N. S.; Fox, H. H.: *Organometallics* **1994**, 13, 3396.
- [30] Masuda, T.; Tachimori, H. : *J.M.S. - Pure App. Chem.* **1994**, A31(11), pp. 1675-1690.
- [31] Wallace, K. C.; Liu, A. H.; Davis, W. M.; Schrock, R. R.: *Organometallics* **1989**, 8, 64.
- [32] Masuda, T.; Yoshimura, T.; Fujimori, J.; Higashimura, T.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1805.
- [33] Masuda, T.; Yoshimura, T.; Higashimura, T.: *Macromolecules* **1989**, 22, 3804.
- [34] Masuda, T.; Takahashi, T.; Higashimura, T.: *Macromolecules* **1985**, 18, 311.
- [35] Masuda, T.; Niki, A.; Isobe, E.; Higashimura, T.: *Macromolecules* **1985**, 18, 2109.
- [36] Günter, P.; Hass, F.; Marwede, G.; Nützel, K.; Oberkirch, W.; Pampus, G.; Schön, N.; Witte, J.: *Angew. Makromol. Chem.* **1970**, 14, 87.
- [37] Dall'Asta, G.; Motroni, G.: *Angew. Makromol. Chem.* **1971**, 16/17, 51.
- [38] Kurosawa, S.; Airoka, M.; Ueshima, T.; Takashi, S.: *Chem. Abstr.* **1976**, 85, 78679.
- [39] McLain, S. J.; Wood, C. D.; Schrock, R. R.: *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3519.
- [40] Masuda, T.; Mouri, T.; Higashimura, T.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 1152-1155.
- [41] Masuda, T.; Deng, Y.; Higashimura, T.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 2798-2801.
- [42] Masuda, T.; Takahashi, T.; Higashimura, T.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1297.
- [43] Masuda, T.; Isobe, E.; Higashimura, T.: *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7473.
- [44] Niki, A.; K.; Masuda, T.; Higashimura, T.: *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **1987**, Vol. 25, 1553-1562.
- [45] Tsuchihara, K.; Masuda, T.; Higashimura, T.: *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **1993**, Vol. 31, 547-552.
- [46] Tsuchihara, K.; Masuda, T.; Higashimura, T.: *Macromolecules* **1992**, 25, 5816-5820.
- [47] Grubbs, R. H.: *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 3760.
- [48] Schrodi, Y.; Pederson, R. L.: Evolution and Applications of Second-Generation Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts. *AldrichimicaActa* **2007**, Vol. 40, No. 2.
- [49] Funk, T. W.; Berlin, J. M.; Grubbs, R. H.: *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1840-1846.
- [50] Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W.: *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3974.
- [51] Fu, G. C.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H.: *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9856.
- [52] Ferguson, M. L.; O'Leary, D. J.; Grubbs, R. H.: *Org. Synth.* **2003**, 80, 85.
- [53] Trnka, T. M.; Day, M. W.; Grubbs, R. H.: *Organometallics* **2001**, 20, 3845.

- [54] Czeluśniak, I.; Handzlik, J.: *Journal of Organometallic Chemistry* 694, **2009**, 1427–1434.
- [55] Katsumata, T.; Shiotsuki, M.; Kuroki, S.; Ando, I.; Masuda, T.: *Polymer Journal* **2005**, Vol. 37, No. 8, pp. 608–616.
- [56] Katsumata, T.; Shiotsuki, M.; Masuda, T.: *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, 207, 1244–1252.
- [57] Rix, D.; Cañjo, F.; Laurent, I.; Gulajski, L.; Grela, K.; Mauduit, M.: *Chem. Commun.* **2007**, 3771–3773.
- [58] Ledoux, N.; Linden, A.; Allaert, B.; Mierde, H. V.; Verpoort, F.: *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 1692 – 1700.
- [59] Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Gray, B. L.; Hoveyda, A. H.: *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8168-8179.
- [60] Subramanyamt, S.; Chetan, M. S.; Blumstein, A.: *Macromolecules* **1993**, 26, 3212-3217.
- [61] Balogh, L.; Blumstein, A.: *Macromolecules* **1995** Vol. 28, No. 17.
- [62] Subramanyamt, S.; Blumstein, A.: *Macromolecules* **1991**, 24, 2668-2674.
- [63] Subramanyamt, S.; Blumstein, A.: *Macromolecules* **1992**, 25, 4058-4064.
- [64] Zhou, P.; Blumstein, A.: *Polymer* **1996**, Vol. 37 No. 8, pp. 1477 1485.
- [65] Gal, Y.; Lee, W.; Kim, S.; Park, J.; Jin, S.; Koh, K.; Kim, S.: *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2001**, Vol. 39, 3151–3158.
- [66] Kim, D. W.; Blumstein, A.; Kumar, J.; Samuelson, L. A.; Kang, B.; Sung Ch.; *Chem. Mater.* **2002**, 14, 3925-3929.
- [67] Ogata, T.; Nagasako, T.; Umeki, Y.; Kurihara, S.; Nonaka, T.: *Reactive & Functional Polymers* 67 **2007**, 700–707.
- [68] Coates, J.: *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach / Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Chichester, John Wiley & Sons Ltd **2000**, pp. 10815–10837.
- [69] Horák, M.; Papoušek, D.: *Infračervená spektra a struktura molekul*, Praha, Academia **1976**.
- [70] Subramanyamt, S.; Blumstein, A.; Li, K.: *Macromolecules* **1992**, Vol. 25, No. 8.
- [71] Duchoslavová, Z.: Diplomová práce **2010**